

MAY 25 1931

Akademie der Wissenschaften in Wien
Mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse

Monatshefte für Chemie

und

verwandte Teile anderer Wissenschaften

Schriftleitung: Der Sekretär der mathematisch-naturwissenschaftlichen
Klasse E. Schweidler unter Mitwirkung von E. Abel, J. M. Eder,
F. Emich, R. Kremann, A. Skrabal, E. Späth und R. Wegscheider

57. Band, 6. Heft

(Mit 8 Textfiguren)

(Ausgegeben im April 1931)



Leipzig 1931

Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H.

Kommissionsverleger der Akademie der Wissenschaften in Wien: Hölder-Pichler-Tempsky A. G.
Wien und Leipzig

INHALT

	Seite
Dadieu A. , Studien zum Ramaneffekt. XI. Das Ramanspektrum organischer Substanzen (Zyanverbindungen). (Mit 5 Textfiguren.)	437
Pestemer M. , Studien zum Ramaneffekt. XII. Das Ramanspektrum chlorierter Kohlenwasserstoffe.	469
Dadieu A. und Kohlrausch K. W. F. , Studien zum Ramaneffekt. XIII. Das Ramanspektrum organischer Substanzen (Halogenderivate). (Mit 3 Textfiguren.)	488

Folgende Abhandlungen sind eingelangt:

- Pauer F.**, Beiträge zur Darstellung von Azetalen.
- Müller A. und Feld E.**, Über die thermische Zersetzung des salzsauren 1, 6-Diamino-*n*-hexans.
- Müller A. und Feld E.**, Synthese der γ -Amino-*n*-kapronsäure und des α' -Äthyl- α -pyrrolidons.
- Hölzl F.**, Hexazyankobaltsäure und Methylalkohol. (Mit 6 Textfiguren.)
- Rollett A.**, Über den Verlauf der Veresterung mit Mischanhydriden und Anhydridgemischen I.
- Lieb H. und Mladenović M.**, Über die Elemisäure aus Manila-Elemiharz. (II. Mitteilung.)
- Mladenović M. und Lieb H.**, Eine neue Harzsäure aus Manila-Elemiharz. (I. Mitteilung.)
- Kohn M. und Fink S.**, Über Dichlorphenole, Trichlorphenole und ihre Bromierungsprodukte. (XXXVI. Mitteilung über Bromphenole.) (Mit 1 Textfigur.)
- Kohn M. und Steiner L.**, Über gebromte Hydrochinon- und Toluhydrochinonäther. (XXXVII. Mitteilung über Bromphenole.)
- Kohn M.**, Entbromung durch Benzol und Aluminiumchlorid. (Mit 1 Textfigur.)

Über die Aufnahme von Abhandlungen in die „Monatshefte für Chemie“ entscheidet die mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse der Akademie der Wissenschaften. Die Manuskripte, deren Vorlage gewünscht wird, können entweder an die Akademiekanzlei (Wien I. Universitätsplatz 2) oder an einen der auf der ersten Umschlagseite genannten Herren des Schriftleitungsausschusses gesendet werden.

Studien zum Ramaneffekt

XI. Das Ramanspektrum organischer Substanzen
(Zyanverbindungen)

Von

A. DADIEU

Aus dem Physikalischen Institut der Technischen Hochschule in Graz

(Mit 5 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 13. November 1930)

Wenn man zunächst davon absieht, die Gesamtheit *aller* Ramanlinien eines Körpers erklären zu wollen¹ und nur darauf ausgeht, die gröberen, empirisch feststellbaren Gesetzmäßigkeiten zu Aussagen über die Konstitution der Moleküle heranzuziehen², dann ergeben sich für die weitere Forschung zwei verschiedene Aufgaben: *Einerseits* sind die schon beobachteten Regelmäßigkeiten, vor allem also die Zuordnung bestimmter konstanter (den „inneren“ Schwingungen entsprechende) Frequenzen zu bestimmten chemischen Gruppen bzw. Bindungen an einem möglichst ausgedehnten Beobachtungsmaterial zu erhärten und zu erweitern; und *zweitens* kann man, wie schon an einigen Beispielen gezeigt wurde², die so gewonnenen Ergebnisse zur Klärung speziell chemischer Fragen, besonders aber strittiger Konstitutionsprobleme heranziehen.

In beiden Fällen kommt es dabei praktisch auf die Aufnahme der Ramanspektren ganz *bestimmter* Körper bzw. Körperklassen an. Derartigen Untersuchungen stellen sich nun — wie die Erfahrung zeigt — nicht selten unerwartete Hindernisse entgegen, und es ist oft sehr schwer, manchmal auch gar nicht möglich, das Streuspektrum einer gewünschten Verbindung zu erhalten. Solche Hindernisse ergeben sich — um nur einige Beispiele zu erwähnen — bei Körpern, die gefärbt sind, die fluoreszieren, die sich bei Bestrahlung verändern (verfärben, trüb werden, polymerisieren), bei Stoffen, die trotz sorgfältigster Reinigung im Spektrum einen so starken kontinuierlichen Untergrund aufweisen,

¹ K. W. F. KOHLRAUSCH, Naturwissensch. 18, 1930, S. 527.

² A. DADIEU und K. W. F. KOHLRAUSCH, Ber. D. ch. G. 63, 1930, S. 251 und 1657.

daß die Streulinien darauf nicht sichtbar sind, sowie endlich in Fällen, in denen nur geringe Substanzmengen zur Verfügung stehen.

Die zu überwindenden Schwierigkeiten liegen im wesentlichen auf experimentellem Gebiet und dürften nur in relativ wenigen Fällen, so etwa bei kontinuierlich absorbierenden Körpern, wie Graphit und Metallen, grundsätzlicher Natur sein.

In diesem Sinne wurde in der vorliegenden Arbeit der Versuch unternommen, einige dieser Schwierigkeiten zu beheben und damit den Kreis der zur Untersuchung geeigneten Substanzen zu erweitern oder wenigstens die Aufnahme zu vereinfachen. Die entsprechenden Ergebnisse sind im folgenden Abschnitt I mitgeteilt. Abschnitt II ergänzt das bisher vorliegende Material über den Ramaneffekt an Zyanverbindungen, während Abschnitt III die Konstitutionsverhältnisse der *Isozyanate*, *Senföle*, *Isonitrile* und der *Blausäure* behandelt.

I. Methodik und Apparatur.

1. Ramanapparatur für kleine Substanzmengen.

Die im hiesigen Institut bisher verwendete Versuchsanordnung³ arbeitete mit Beobachtungsrohren von 100, 39 sowie auch 22 cm³ Inhalt. R. W. Wood⁴ gibt eine Apparatur an, die mit

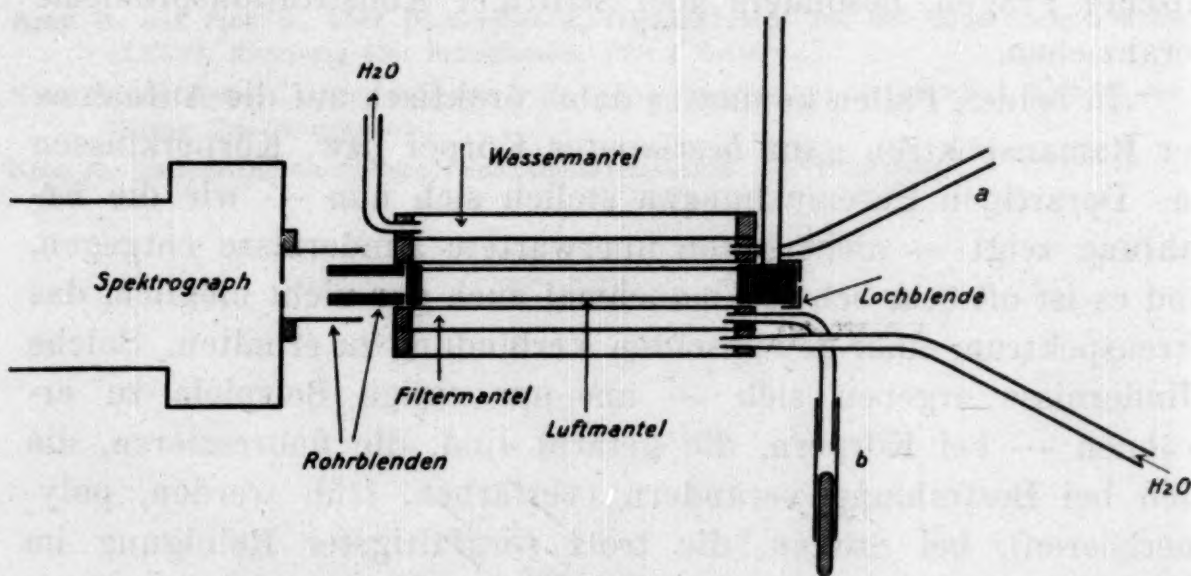


Fig. 1.

³ A. DADIEU und K. W. F. KOHLRAUSCH, Mitteilung I und VII, Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIa) 138, 1929, S. 41, ferner 139, 1930, S. 77.

⁴ R. W. WOOD, Physikal. Rev. 36, 1930, S. 1421.

10 cm^3 auskommt, P. DAURE⁵ arbeitet gelegentlich mit einer improvisierten (l. c. p. 25 beschriebenen) Anordnung für nur 5 cm^3 . Um die in vielen Fällen wünschenswerte Untersuchung noch kleinerer Substanzmengen zu ermöglichen, wurde eine besondere Apparatur gebaut, die in Fig. 1 im Querschnitt dargestellt und nachfolgend beschrieben ist.

Das Beobachtungsrohr — eine verkleinerte Kopie der bisher benützten — hat einen Inhalt von 2.5 cm^3 , ist bei einer lichten Weite von 6 mm 8 cm lang, besitzt ein Ansatzrohr zum Einfüllen der Flüssigkeit und an den Stirnseiten säurefest aufgekittete, plan-geschliffene Fenster. Es trägt an den in der Figur ersichtlichen Stellen Ringe aus starkem, schwarzem Papier und sitzt mit deren Hilfe in strenger Reibung im Innern eines 10 mm weiten Glasrohres, so daß das Beobachtungsrohr zunächst von einem dünnen Luftmantel umgeben ist. Weiter außen folgen dann die zwei in der Figur als „Filtermantel“ bzw. „Wassermantel“ bezeichneten Mantelräume, die aus zwei konzentrisch liegenden 19 und 29 mm weiten Glasrohren gebildet werden und durch gut passende Gummiringe abgedichtet sind. Durch die Rohre *a* und *b* kann der Filtermantel mit einer geeigneten Filterflüssigkeit (vgl. S. 440) beschickt werden. Zu- und Abflußrohr des Wassermantels sind im Gegensatz zur großen Anordnung nicht mehr seitlich angebracht, sondern führen, zwecks Herabsetzung des unbestrahlten und daher nicht ausgenutzten Flüssigkeitsvolumens, durch die Gummidichtungen der Stirnseiten. Eine an der Rückseite des Beobachtungsrohres angebrachte Lochblende dient zur genauen Justierung, die übergreifenden Rohrblenden verhindern den Eintritt von schrägem Nebenlicht in den Spektrographenspalt.

Diese im folgenden als „Kleinanordnung“ bezeichnete Apparatur wurde in den bekannten elliptischen Spiegel⁶ wie üblich so eingebaut, daß der Leuchtkörper der Hg-Lampe in die eine Brennpunktlinie, die Achse des Beobachtungsrohres in die andere Brennpunktlinie zu liegen kommt.

Der infolge der Herabsetzung der Dimensionen zunächst zu erwartende Einfall von reflektiertem Primärlicht in den Spektrographenspalt wird durch den „Luftmantel“ verhindert oder wenigstens so weit eingeschränkt, daß eine Verminderung in der Sauberkeit der Spektren nicht eintritt. Die durch Wasser- und Filter-

⁵ P. DAURE, Thèses, Paris, 1929.

⁶ A. DADIEU und K. W. F. KOHLRAUSCH, Mitteilung I, l. c., S. 2.

mantel hindurchgetretenen, sehr schrägen Strahlen, die allein in den Spektrographen gelangen könnten, werden an dem Luftmantel durch Totalreflexion ausgeschaltet. Andererseits werden die von den streuenden Teilchen im Beobachtungsrohr unter geringem Winkel zur optischen Achse ausgesandten Strahlen durch Totalreflexion am Luftmantel am Austritt verhindert und gelangen in den Spektrographen, was offenbar einer Vergrößerung der Intensität des Streulichtes gleichkommt und den Ausfall der schrägen Strahlen im erregenden Licht kompensiert.

Wie Vergleichsaufnahmen an Benzol beweisen, ist die Lichtstärke der „Kleinanordnung“ mindestens ebenso groß wie die der alten Apparatur. Auch die Sauberkeit der Spektren erleidet — peinliche optische Zentrierung und Reduktion der Spalthöhe auf 3 mm vorausgesetzt — keine Einbuße.

2. Filterung des erregenden Lichtes.

Filterung des erregenden Hg-Lichtes ist bei den letzten Arbeiten im hiesigen Institut⁷ bereits angewendet worden, und zwar wurde damals mit Hilfe einer „Chinosol“-Lösung passender Konzentration die starke violette Hg-Linie 4046 A entfernt. In einigen Fällen bezweckte die Filterung die Sicherstellung der Zuordnung zweifelhafter Streulinien (z. B. bei Methylenjodid), in einem anderen Falle (Anilin) konnte dadurch die sonst außerordentlich rasch eintretende Braunfärbung der Flüssigkeit verhindert und ein einwandfreies Spektrum erzielt werden.

Im Verlaufe dieser Arbeit wurde nun noch eine weitere, sehr wertvolle Wirkung einer solchen Filterung festgestellt. Es zeigte sich nämlich, daß die Entfernung der Linie 4046 aus dem erregenden Licht bei gewissen Substanzen das Auftreten der *kontinuierlichen* Streustrahlung und damit des oft so außerordentlich störenden kontinuierlichen Untergrundes in den Spektren verhindert. Systematische Untersuchungen in dieser Hinsicht wurden am o-Tolunitril ausgeführt und lieferten folgendes Ergebnis:

1. Nach zweimaliger vorsichtiger Vakuumdestillation erfolgte bei der Bestrahlung allmählich immer tiefere Braunfärbung der Substanz und nach 5½ständiger Exposition wurde ein Spektrum erhalten, das auf außerordentlich starkem Untergrund *keine einzige* Ramanlinie erkennen ließ.

⁷ A. DADIEU und K. W. F. KOHLRAUSCH, Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIa), Mitteilung IX und X, 139, 1930, S. 165 und 459.

2. Nach weiterer fünfmaliger Vakuumdestillation trat die Braunfärbung bei Bestrahlung merklich langsamer ein, und das erhaltene Spektrum zeigte — auf immer noch sehr starkem Untergrund — im ganzen *drei* verschobene Streulinien.

3. Nach weiterer einmaliger Vakuumdestillation (Entfärbung) wurde die Substanz in der „Filteranordnung“ (altes Rohr mit 22 cm^3 Inhalt) bestrahlt und ergab trotz 7stündiger Bestrahlung keine Spur von Verfärbung. Das nun vollkommen untergrundfreie Spektrum wies (trotz Fehlens des herausgefilterten blauvioletten Teiles) 44 verschobene, sehr kräftige Linien auf.

4. Die erneut vakuumdestillierte Substanz wurde nun nochmals *ohne* Filter bestrahlt, wobei wieder Braunfärbung, sehr starker Untergrund im Spektrum und nur drei verschobene Linien erhalten wurden.

5. Die braungefärbte Flüssigkeit wurde *ohne weitere Behandlung* neuerlich in der Filteranordnung exponiert, wobei auf *mittelstarkem* Untergrund die schwächsten Ramanlinien nicht mehr sichtbar, die stärkeren hingegen deutlich zu erkennen waren.

Dieses Ergebnis kann folgendermaßen gedeutet werden:

Die Substanz enthält ursprünglich eine Verunreinigung, die durch Vakuumdestillation nur sehr schwierig entfernt werden kann, die aber die photochemische Veränderung der Flüssigkeit katalysiert.

Die photochemische Wirkung (Gelbfärbung) wird durch die violette Linie 4046 A ausgelöst und tritt daher nicht ein, wenn diese Wellenlänge im erregenden Licht fehlt.

Das photochemische Reaktionsprodukt ist fluoreszent und verursacht den kontinuierlichen Untergrund. Die Fluoreszenz wird stark erregt durch die Linie 4046 und schwächer durch $\lambda = 4358$.

Da somit die Filterung der Primärstrahlung ein methodisch außerordentlich wertvolles Hilfsmittel darstellt, wurde die im vorhergehenden Kapitel beschriebene „Kleinanordnung“ mit einem Filtermantel ausgestattet. Weiter wurde aber auch eine Garnitur der großen Anordnung zur Filterung eingerichtet, und zwar auf analoge Weise wie bei der „Kleinanordnung“.

Als Filterflüssigkeit diente „Chinosol“ (käufliches Desinfektionsmittel), das in der Konz. 10 g auf $100\text{ cm}^3\text{ H}_2\text{O}$ und bei der Schichtdicke 5 mm die Hg-Linie 4046 A so weit absorbiert, daß die stärksten Ramanlinien, bei den zur vollen Durchexposition des übrigen Streuspektrums notwendigen Expositionszeiten, eben nicht mehr erscheinen.

3. Filteranordnung für hochschmelzende Substanzen.

Bei den bisher untersuchten, bei gewöhnlicher Temperatur festen Substanzen erfolgte die Heizung mit Hilfe eines Heißwassermantels. Temperaturen bis 90° konnten auf diese Weise im Beobachtungsrohr gerade noch erzielt werden. Wenn man aber einen Filtermantel und eventuell noch einen Luftmantel zwischen Heißwasser- und Beobachtungsrohr einschaltet, ist der Wärmeaustausch nicht mehr hinreichend, um höher schmelzende Substanzen flüssig zu halten. Es wurde deshalb in diesen Fällen eine direkte elektrische Heizung des Beobachtungsrohres angewendet, deren genaue Anlage aus Fig. 2 zu ersehen ist.

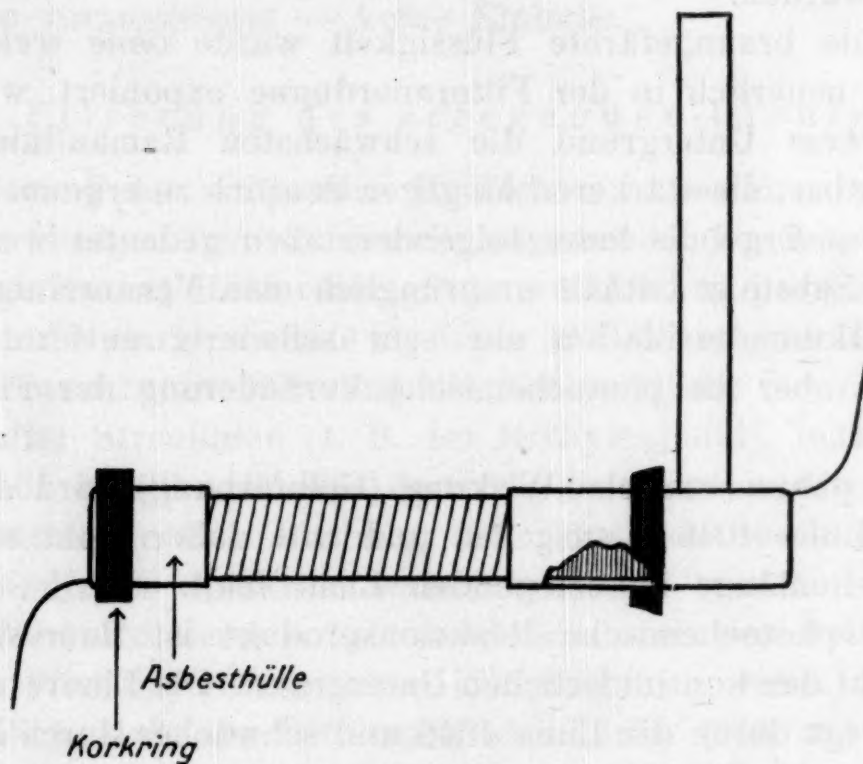


Fig. 2.

Das Beobachtungsrohr von 22 cm^3 Inhalt trägt mit Ausnahme des mittleren, 5 cm breiten, bestrahlten Teiles Ringe aus dünnem Asbestpapier, die mit einer Paste aus Wasserglas-Talkum bestrichen und mit einem blanken Konstantendraht von 0.2 mm Durchmesser so bewickelt werden, daß auf 1 mm zirka eine Windung zu liegen kommt. Darüber befinden sich wieder Ringe aus dünnem Asbest. Der mittlere, blanke Teil des Rohres wird loser — mit einer Windung pro 3 mm — umwickelt. Mit Hilfe geschwärzter Korkringe sitzt dieses Rohr im Luftmantel der großen Filteranordnung und kann elektrisch bis zirka 200° geheizt werden. Wenn das

Beobachtungsrohr etwas geneigt wird (Schiefstellen des Tisches mit der ganzen Apparatur), so daß der rückwärtige, am stärksten geheizte Teil tiefer zu liegen kommt, dann ist die Konvektion genügend groß, um über das ganze Rohr praktisch die gleiche Temperatur zu erzielen.

Diese Anordnung wurde am Äthylenzyanid, das mit Warmwasserheizung nur ohne Filter aufgenommen werden konnte und dabei starken Untergrund ergab, bei 70° ausprobiert und hat sich dabei vollkommen bewährt. Probeversuche mit Paraffinöl zeigten, daß man mit dieser Heizanordnung den Bereich der zu untersuchenden Substanzen bis zu Schmelzpunkten von über 200° ausdehnen kann.

II. Versuchsergebnisse.

Azetonitril (Tabelle 138).

Diese Substanz wurde von A. PETRIKALN, J. HOCHBERG⁸, von A. DADIEU, K. W. F. KOHLRAUSCH⁹ (VI. Mitteilung, Tabelle 75) und kürzlich neuerdings von N. N. PAL, P. N. SEN GUPTA¹⁰ ausgemessen. Die gefundenen Ramanfrequenzen waren:

P. H. $\nu' = 380$ (4)	915 (3)	1230 (2)	—	2250 (4)	2941 (4)
D. K. $\nu' = 368$ (4)	912 (3)	(1228) (2 br.)	1370 (3 br.)	2246 (6)	2940 (10)
P. S. $\nu' = 380$ (1)	922 (2)	(1233) (1)	1372 (2)	2256 (6)	2946 (8)

Trotz dieser verhältnismäßig guten Übereinstimmung schien eine Kontrollaufnahme nötig, da verschiedene Anzeichen für eine fehlerhafte Zuordnung der in den Streuspektren jeweils nur einmal als verschobene Linie vorkommenden Ramanfrequenz $\nu = 1230$ sprachen. Daher wurde die Substanz nach neuerlicher Destillation bei 16° und 0.06 mm Spalt 11 Stunden lang in der Filteranordnung exponiert, wobei die violetten Erregerlinien ganz unterdrückt waren. Tabelle 138 zeigt, daß die als $e-1228$ aufgefaßte Linie $\nu_1 = 21710$ der Tabelle 75 vollkommen verschwunden ist, daher nicht von e erregt sein kann, sondern als $k-2995$ erklärt werden muß. In der Tat findet sich auf Platte 329 auch eine ganz schwache Streulinie entsprechend $e-2996$. Ferner zeigt die neue Platte eine schwache Linie 21521, die kaum anders als durch

⁸ A. PETRIKALN und J. HOCHBERG, Z. physikal. Chem., Abt. B., 3, 1929, S. 217, 405.

⁹ A. DADIEU und K. W. F. KOHLRAUSCH, Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 138, 1929, S. 799.

¹⁰ N. N. PAL und P. N. SEN GUPTA, Ind. Journ. Phys., 5, 1930, S. 13.

$e-1417$ zuzuordnen sein wird; eine neuerliche Durchmusterung der alten Platte Nr. 163 ergab, daß auch auf ihr eben noch erkennbar zwei Linien vorhanden sind, die bei der ersten Ausmessung der Aufmerksamkeit entgangen waren, nämlich $\nu'_1 = 23266 = k-1439$ und $\nu'_1 = 21511 = e-1428$, beide sehr diffus und breit und sehr schwach. Das in Tabelle 138 unten abgeleitete Ramanspektrum scheint also zu Recht zu bestehen.

Tabelle 138.

Azetonitril $\text{CH}_3 \cdot \text{CN}$. Platte 329.

ν'_1	I	Zuordnung	ν'_1	I	Zuordnung	ν'_1	I	Zuordnung
23318	$\frac{1}{2}$	$e+380$	21571	2	$e-1367$	19997	2	$e-2941$
22561	3	$e-377$	21521	0 s.br.	$e-1417$	19942	0	$e-2996$
22021	3	$e-917$	20689	3	$e-2249$	17935	3	$c-373$

ν' 377 (3), 917 (3), 1367 (2), 1417 (0), 2249 (3), 2941 (2), 2996 (0).

n-Butyronitril (Tabelle 139). (Bezeichnung: „Kahlbaum“.)

Vorbehandlung: Trocknung über CaCl_2 , zweimalige Destillation. Aufnahmebedingungen: 16° , 0.07 mm Spaltweite, 7 Stunden

Tabelle 139.

n-Butyronitril $\text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{CN}$. Platte 321.

ν'_1	I	Zuordnung	ν'_1	I	Zuordnung	ν'_1	I	Zuordnung
24458	3 b.	$q-2930$	22566	3 b.	$e-372$	21636	$\frac{1}{2}$	$i-2880$
24414	3 b.	$p-2939$ [o]	22461	6	$k-2244$	21585	1	$i-2931$
24358	0	$o-2935$	22415	1	$e-523$	21518	0	$e-1420$
23868	2	$k-837$	22271	2	$i-2245$	21487	3	$e-1451$
23654	1	$k-1051$	22103	3	$e-835$	20691	5	$e-2247$
23603	1	$k-1102$	22073	$\frac{1}{2}$?	20059	2	Hg, $e-2879$
23440	1	$k-1265$	21957	0	$f-1038$	20003	3 b.	$e-2935$
23373	1	$k-1332$	21895	1	$e-1043$ [f]	18129	1	$c-179$
23274	2	$k-1431$	21829	4	$k-2876$ [e]	17941	2	$c-367$
23248	2	$k-1457$	21777	7 s.b	$k-2928$	17789	$\frac{1}{2}$	$c-529$
22760	3	$e-178$	21683	$\frac{1}{4}$	$e-1255$			

ν' 179 (3), 370 (3 br.), 521 (1), 836 (3), 1044 (1), (1102) (1), 1260 (1), (1332) (1), (1425) (1), 1454 (3), 2245 (5), 2878 (4), 2933 (7 br.).

Seltenheit bei halogenfreien Körpern. Die Linie $\nu' = 1121$ fällt als $e-1121$ zusammen mit den von k erregten CH-Frequenzen und ist von ihnen nicht zu trennen. Die Ramanfrequenzen 353 und 380 geben, wenn von c erregt, eine einzige breite Linie.

Capronitril(iso) (Tabelle 141). (Bezeichnung „Kahlbaum“.)

Vorbehandlung: Destillation, Trocknung über CaCl_2 , neuerliche Vakuumdestillation. Aufnahmebedingungen: Die folgende Tabelle ist kombiniert aus den Angaben zweier Aufnahmen, die bei 16° , 0.07 mm Spalt, 8 bzw. 6 Stunden exponiert worden waren. Vor der zweiten Aufnahme wurde der elliptische Spiegel frisch vernickelt und poliert und der Leuchtkörper der Hg-Lampe durch einen neuen ersetzt. Beide Platten sind im blauvioletten Teile

Tabelle 141.

Capronitril(iso) $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CN}$. Platte 325, 326.

ν_1	I	Zuordnung	ν_1	I	Zuordnung	ν_1	I	Zuordnung
24485	$\frac{1}{2}$	$p-2868$	23311	$\frac{1}{2}$	$k-1394$	21844	10	$k-2861$
24456	3 b.	$q-2932$	23274	1	$k-1431$	21821	3	$e-1117$
24422	5 b.	$q-2966 [p, o]$	23246	4 b.	$k-1459$	21779	10	$k-2926$
24390	1	$p-2963$	22737	0	$e-201$	21744	10	$k-2961$
24358	$\frac{1}{2}$	$o-2935$	22679	$\frac{1}{4}$ b.	$m-2913?$	21645	3	$f-1350 [i]$
24054	0	$k-651$	22568	2 b.	$e-370$	21591	3	$e-1347 [i]$
23994	0	$k-711$	22528	$\frac{1}{4}$	$e-435$	21555	1	$e-1383 [i]$
23947	3	$k-758$	22478	1		21513	1	$e-1425$
23890	2 b.	$k-815$	22462	6	$k-2243$	21484	5	$e-1454$
23812	$\frac{1}{2}$	$k-893$	22405	$\frac{1}{2}$	$e-533$	20805	0	$g-2234$
23775	1	$k-930$	22325	1	$e-613$	20750	1	$f-2245$
23744	1	$k-961$	22281	1 b.	$i-2235 [e]$	20695	5	$e-2243$
23676	2	$k-1029$	22228	0	$e-710$	20064	4	Hg, $e-2874$
23629	0	$i-887$	22182	4	$e-756 [f]$	20006	4	$e-2932$
23581	3	$k-1124 [i]$	22124	3 b.	$e-814$	19975	4	$e-2963$
23535	1	$k-1170$	22052	$\frac{1}{2}$	$e-886$	18108	$\frac{1}{4}$	$c-200$
23493	$\frac{1}{4}$	$i-1023$	22013	1	$e-925$	17940	1	$c-368$
23388	$\frac{1}{2}$	$i-1128$	21981	2 b.	$e-957$	17867	$\frac{1}{2}$	$c-441$
23358	1	$k-1347 [m]$	21915	1	$e-1023$	17554	$\frac{1}{2}$	$c-754$

ν'

200 (0), 369 (2 br.), 438 (1 dopp.), (613) (1), (651) (0), 710 (0), 756 (4), 814 (3 br.), 889 ($\frac{1}{2}$), 928 (1), 959 (2 br.), 1025 (1), 1123 (3), (1170) (1), 1347 (2), 1388 (1), 1428 (1), 1457 (5 br.) 2241 (6), 2867 (10), 2931 (10), 2963 (10).

unterexponiert, wahrscheinlich wegen schwacher Gelbfärbung der Substanz. Auf dem nur geringen Untergrund konnten 57 Linien ausgemessen und daraus 22 Ramanfrequenzen abgeleitet werden, von denen drei unsicher sind.

Äthylenzyanid (Tabelle 142). (Bezeichnung: „Kahlbaum“.)

. Nach zweimaliger Vakuumdestillation wurde die (bei 54° schmelzende) Substanz auf 60° gebracht und durch 3½ Stunden im ungefilterten Hg-Licht exponiert. Die Platte zeigt sehr starken

Tabelle 142.

Äthylenzyanid CN . C₂ H₄ . CN. Platte 333, 340.

ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung
24474	1½*	<i>k</i> —231	22430	1	<i>e</i> —508	20686	6**	<i>e</i> —2252
24443	2*	<i>q</i> —2945	22339	0 b.	<i>e</i> —599	19990	4**	<i>e</i> —2948
24407	2*	<i>q</i> —2981 [<i>p</i>]	23129	4	<i>e</i> —809	19954	1	<i>e</i> —2984
24371	00*	<i>p</i> —2982	21987	3	<i>e</i> —951	18491	4	Hg, <i>c</i> +183
23128	1½	<i>e</i> +190	21915	3	<i>e</i> —1023	18118	1½	<i>c</i> —190
22752	1	<i>e</i> —186 [<i>f</i>]	21760	2	<i>e</i> —1178	18073	4	<i>c</i> —235
22703	5	<i>e</i> —235	21712	2	<i>e</i> —1226	17950	2	<i>c</i> —358
22581	3	<i>e</i> —357	21610	3 b.	<i>e</i> —1328	17919	2	<i>c</i> —389
22552	2	<i>e</i> —386	21516	5 b.	<i>e</i> —1422	17820	1½ b.	{ <i>c</i> —480 <i>c</i> —508
22458	3	<i>e</i> —480	20785	1½	<i>g</i> —2254	17705	1½ b.	<i>c</i> —603
22451	1*	<i>k</i> —2254 [<i>e</i>]	20740	1	<i>f</i> —2255	17498	2	<i>c</i> —810
ν	187 (1), 234 (5), 357 (3), 387 (2), 480 (3), 508 (1), 601 (1½ b.), 809 (4), (951) (3), (1023) (3), (1178) (2), (1226) (2), (1328) (3 b.), (1422) (5 b.), 2254 (6), 2947 (4), 2982 (2).							

Untergrund, so daß nur die in Tabelle 142 mit ein und zwei Sternen bezeichneten sieben Streulinien ausgemessen werden konnten. Hierauf wurde nach neuerlicher dreimaliger Destillation (bei vermindertem Druck) in der elektrisch geheizten Anordnung (vgl. S. 442) bei 68° und 0·06 mm Spalt 4¼ Stunden im gefilterten Hg-Licht exponiert; diesmal ergab sich auf nur schwachem Untergrund ein kräftiges Streuspektrum, natürlich mit fehlendem violettem Teil. In Tabelle 142 sind die Ergebnisse beider Aufnahmen kombiniert. Die mit einem Stern bezeichneten Frequenzen kamen nur in der ungefilterten Aufnahme vor, die mit zwei Sternen in

beiden. So läßt sich mit ziemlicher Sicherheit aus den 33 verschobenen Streulinien ein Ramanspektrum mit 17 Linien ableiten (von denen die geklammerten allerdings nur einmal verschoben auftreten), ohne daß die Zuordnung dadurch in Frage gestellt sein dürfte.

Zyanessigsäure (Tabelle 143). (Bezeichnung: „Merck für wissenschaftliche Zwecke“.)

Vorbehandlung: Viermaliges Umkristallisieren aus Äther; einmaliges Umkristallisieren aus siedendem Benzol, Lösung in Äther und Ausfällung mit Benzol. Aufnahmebedingungen: Ätherische Lösung (Molverhältnis 1:2.51), 18°, 0.05 mm Spaltweite, 8 Stunden Expositionsdauer. Ergebnis: Auf starkem Untergrund ein schwaches Streuspektrum mit $n = 30$ (2). Das Streuspektrum und die Zuordnung sind in Tabelle 143 wiedergegeben.

Tabelle 143.

Zyanessigsäure $\text{CN} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ in Äther. Platte 311.

ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung
24454	3 b.	<i>q</i> —2934	23210	$\frac{1}{4}$	<i>k</i> —1495	21731	4 b.	<i>k</i> —2974
24415	3 b.	<i>q</i> —2973 [<i>p, o</i>]	22550	$\frac{1}{4}$	<i>f</i> —445	21590	$\frac{1}{2}$	<i>e</i> —1348 [<i>i, g</i>]
24353	$\frac{1}{2}$	<i>o</i> —2940	22504	3	<i>e</i> —434	21542	1	<i>e</i> —1396 [<i>i, f, g</i>]
24265	$\frac{1}{4}$	<i>k</i> —440	22449	2 b.	<i>k</i> —5256	21491	3 b.	<i>e</i> —1447
23868	$\frac{1}{2}$	<i>k</i> —837	22204	$\frac{1}{4}$?	21445	0	<i>e</i> —1493
23725	$\frac{1}{4}$?	22107	2	<i>e</i> —831	20686	2	<i>e</i> —2252
23551	$\frac{1}{2}$	<i>k</i> —1154	22066	1	<i>e</i> —872	20063	2	Hg, <i>e</i> —2875
23372	$\frac{1}{4}$	<i>k</i> —1333	21904	1	<i>e</i> —1034	20002	2	<i>e</i> —2936
23309	$\frac{1}{2}$	<i>k</i> —1396	21835	4 b.	<i>k</i> —2870	19957	$\frac{1}{4}$	<i>e</i> —2981
23250	3 b.	<i>k</i> —1455	21776	5 b.	<i>k</i> —2929 [<i>e</i>]	17868	1	<i>c</i> —440

ν 440 (3), 834 (2), (872) (1), (1034) (1), (1154) ($\frac{1}{2}$), 1340 ($\frac{1}{2}$), 1396 (1), 1442 (3 b.), 1494 ($\frac{1}{2}$), 2254 (2), 2870 (4 b.), 2935 (5 b.), 2976 (4 b.).

Das in Tabelle 143 abgeleitete Ramanspektrum für die ätherische Lösung I ist in der folgenden Vergleichstabelle den Spektren von Äther¹¹ (II), zyanessigsäurem Äthyl¹² (III) und Essig-

¹¹ A. DADIEU und K. W. F. KOHLRAUSCH, Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIa) 139, 1930, S. 77, Tabelle 99 und 108.

¹² A. DADIEU und K. W. F. KOHLRAUSCH, Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIa) 138, 1929, S. 635, Tabelle 48.

säure¹¹ gegenübergestellt; der Vergleich ergibt, daß die Frequenzen 1034, 1154 und 2870 zum Lösungsmittel (II) gehören und nicht zum Gelösten, da sie weder im Ester (III) noch in der Essigsäure (IV) vorkommen. Die übrigen Linien (sowie die in Tabelle 143 nicht vorkommende C=O-Frequenz mit dem Wert um 1670 in Säuren) dürften alle der Zyanessigsäure angehören, zum Teil (440, 834, 1442, 2935, 2976) der Lösung und dem Gelösten gemeinsam. Für den vorliegenden Zweck kommt es vorwiegend auf die Lage der CN-Frequenz ($\nu = 2254$) an, die mit der des Esters ($\nu = 2258$) übereinstimmt.

Vergleichstabelle.

I	II	III	IV	I	II	III	IV
—	—	353 (3)	—	—	928 (3)	—	—
440 (3)	436 (5)	—	440 (3)	(1034) (1)	1037 (3)	—	—
—	510 (1)	—	—	(1154) ($\frac{1}{2}$)	1147 (3)	—	—
—	—	—	614 (5)	—	1276 (4 b.)	—	1280 (1 b.)
834 (2)	840 (5)	847 (2)	—	1340 ($\frac{1}{2}$)	—	—	1368 (4 b.)
—	—	—	889 (6)	1396 (1)	—	1393 (2)	—
—	—	907 (2)	—	1442 (3 b.)	1454 (4 b.)	1449 (2 b.)	1432 (4 b.)

I	II	III	IV	
1494 ($\frac{1}{2}$)	—	—	—	I = Zyanessigsäure in Äther.
—	—	1746 (2)	1669 (4 b.)	II = Äther.
2254 (2)	—	2258 (4)	—	III = Zyansaures Äthyl.
2870 (4)	2866 (10)	—	—	IV = Essigsäure.
2935 (5)	2932 (10)	2935 (5)	2940 (10)	
2976 (4)	2980 (8)	2977 (4)	—	

o-Tolunitril (Tabelle 144)¹³. (Bezeichnung: „Kahlbaum“.)

Vorbehandlung: Da mehrere Probeaufnahmen starken Untergrund zeigten, wurde die Substanz immer wieder, insgesamt neunmal, vakuumdestilliert; als auch dann der Untergrund noch zu stark für eine saubere Ausmessung der Linien war, wurde in der Filteranordnung unter Ausschluß bzw. starker Schwächung des violetten Erregerlichtes exponiert. Aufnahmebedingungen: 16°, 0.06 mm Spalt, 7 Stunden Expositionsdauer. Das Spektrum erwies

¹³ Vgl. S. 448.

sich nun als frei von Untergrund und zeigte immer noch 44 verschobene kräftige Linien. Die stärksten Ramanlinien scheinen trotz der Filterung auch von der k -Linie erregt vorzukommen; die Intensitätsschätzung der zu den C-H-Frequenzen gehörigen Linien, die von e erregt in die spektrale Unempfindlichkeitsstelle der Platten fallen und von k erregt wegen der Filterung unbestimmt sind, mußte entfallen.

Tabelle 144.

Tolunitril(ortho) $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CN}$. Platte 331.

ν_1	I	Zuordnung	ν_1	I	Zuordnung	ν_1	I	Zuordnung
23482	$\frac{1}{4}$	$e+544$	22220	7	$e-718 [f, g]$	20771	1	$f-2224$
23389	$\frac{1}{4} b.$	$e+451$	22175	2	$e-763$	20713	10	$e-2225$
23211	0	$k-1494$	22119	3	$e-819$	20073	0	Hg, $e-2865$
23097	4 b.	$e+159 [k]$	21994	0	$g-1045$	20019	$\frac{1}{4}$	$e-2919$
22788	4	$e-159$ dopp.	21948	2	$f-1047$	19884	$\frac{1}{2}$	$e-3058$
22769	8		21894	7	$e-1044$	18147	4	$c-161$
22714	4	$e-224$	21829	2	$k-2876 [g]$	18087	2	$c-221$
22597	0	$f-398 [g]$	21777	4	$k-2928 [f]$	17924	1	$c-384$
22552	1	$e-386 [f]$	21729	8	$e-1209$	17850	2	$c-458$
22480	5	$e-458 [k]$	21654	2	$k-3051$	17766	2	$c-542$
22397	5	$e-541 [f]$	22557	3	$e-1381$	17711	0	$c-597$
22376	1	$e-562$	21455	2	$e-1483$	17598	$\frac{1}{2}$	$c-710$
22345	2	$e-593$	21365	2	$e-1573$	17546	$\frac{1}{2}$	$c-762$
22315	0	$g-724$	21339	7	$e-1599$	17483	$\frac{1}{2}$	$c-825$
22277	$\frac{1}{2}$	$f-718 [g]$	20812	0	$g-2227$			
ν	150 (4), 169 (8), 223 (4), 390 (1), 458 (5), 542 (5), (562) (1), 595 (2), 718 (7), 763 (2), 822 (3), 1045 (7), 1212 (8), (1381) (3), 1488 (2), (1573) (2), (1599) (7), 2225 (10), (2870) (?), 2924 (?), 3053 (?).							

Blausäure (Tabelle 145). (Bezeichnung: Selbst hergestellt.)

Blausäure wurde schon einmal¹⁴ in dem von Kahlbaum gelieferten Originalgefäß untersucht, lieferte aber damals wegen der optisch nicht einwandfreien Anordnung auf starkem Untergrund nur ein unvollständiges Spektrum. Die Verbindung wurde diesmal aus einer konzentrierten KCN-Lösung durch Schwefelsäure in Freiheit gesetzt, über CaCl_2 aufgefangen und dreimal über

¹⁴ A. DADIEU und K. W. F. KOHLRAUSCH, Ber. D. ch. G. 63, 1930, S. 1657.

CaCl₂ destilliert¹⁵. Es wurden im ganzen fünf Aufnahmen unter verschiedenen Bedingungen gemacht, eine davon mit Filterung und eine in wässriger Lösung (Molverhältnis 1:1). Die verschobenen Streulinien sind in Tabelle 145 zusammengestellt und ergeben ein Ramanspektrum mit drei Frequenzen.

Tabelle 145.

Blausäure HCN. Platte 313—317.

24 St. mit Filterung		9 St. in Wasser		5½ St.		13 St.		24 St.		Ergebnis	
ν ₁	I	ν ₁	I	ν ₁	I	ν ₁	I	ν ₁	I	ν ₁	Zuordnung
—		—		—		—		25328	00	25320	q—2060
—		25298	1	25298	1	25298	3	25297	5	25298	q—2090
—		25268	0	25263	¼	25262	2	25260	3	25263	p—2090
—		—		—		25200	1	25198	3	25199	o—2094
—		24613	¼ b.	24606	0 b.	24614	0 b.	24609	½ b.	24610	?
—		24150	Bd. 0	24145	Bd. 0	24183	Bd. ½	24175	Bd. ½	24180	q—3208
—		22641	0	22639	0	22641	0	22643	½	22641	k—2064
—		22612	8	22612	7	22611	12	22610	12	22611	k—2094
—		—		—		—		22453	0	22453	i—2063
—		22424	3	22423	2	22422	4	22421	4	22422	i—2094
—		21536	Bd. ½	21450	Bd. 0	21478	Bd. 2	21500	Bd. 2	21491	k—3214
—		—		20942	¼	—		20938	½	20940	g—2099 [f]
20903	1	20902	(1)	20897	½	20900	2	20900	2	20900	f—2095
20884	0 ?	—		20875	0 ?	20877	0	—		20879	e—2059
20842	8	20845	7	20843	5	20840	10	20840	15	20842	e—2096
—		—		—		—		19722	Bd. ½	19722	e—3216

ν' 2062 (½), 2094 (12), 3213 (2, Bd.).

Z y a n k a l i u m (Tabelle 146). (Bezeichnung: „Merck für wissenschaftliche Zwecke“ bzw. „Kahlbaum, reinst, D. Ap.V.“.)

Die Substanz wurde schon von A. PETRIKALN und J. HOCHBERG¹⁶, von N. N. PAL und P. N. SEN GUPTA¹⁷ sowie von L. A.

¹⁵ Herrn Prof. Dr. R. SEKA, in dessen Institut und mit dessen Hilfe die Herstellung erfolgte, sei dafür auch an dieser Stelle der herzlichste Dank ausgesprochen.
¹⁶ A. PETRIKALN und J. HOCHBERG, Z. physikal. Chem., Abt. B, 4, 1929, S. 299.
¹⁷ l. c., S. 9.

WOODWARD¹⁸ untersucht. P. H. geben die Lage der CN-Frequenz mit 2088 an, W. mit 2081, während P. S. zwei Ramanlinien bei 837 und 2080 finden. Die Substanz wurde nach zweimaliger Umkristallisation aus Wasser (Ausfällen mit Alkohol) mit und ohne Filterung — einmal nach Entfernung der schwachen Trübung durch Zentrifugieren — im ganzen dreimal aufgenommen und lieferte kombiniert aus allen drei Platten nur drei verschobene Linien, die einer Ramanfrequenz 2078 entsprechen. Von der Linie 838 war keine Andeutung vorhanden, obwohl das Spektrum scheinbar intensiver war als das der indischen Autoren. Es ist daher anzunehmen, daß diese Linie, wie schon P. KRISHNAMURTI¹⁹ vermutet, auf Verunreinigung des KCN mit KOCN, das eine stärkere Linie genau an dieser Stelle aufweist, zurückzuführen ist.

Tabelle 146.

Zyankalium KCN in Wasser. Platte 322, 332, 341.

ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung
22629	3	<i>k</i> —2076	20911	0	<i>f</i> —2084	20864	3	<i>e</i> —2074
ν'	2078 (3).							

Im Widerspruch zu dieser Erklärung steht dann allerdings das Fehlen der starken CN-Linie, die im KOCN bei 2183 cm^{-1} liegt und daher eigentlich aufscheinen müßte. Sollte demnach die obige Annahme nicht zutreffen und die Frequenz 838 doch reell sein, dann wäre eventuell die Schwingung des K gegen CN dafür verantwortlich zu machen. Da undissoziierte KCN-Moleküle sicher in der Lösung vorhanden sind, ist eine solche Möglichkeit durchaus in Betracht zu ziehen.

Methylisonitril (Tabelle 147). (Bezeichnung: Selbst hergestellt.)

Herstellung: Aus Zyansilber + Methyljodid, bei 0.7 Atm. Überdruck und 90°. Behandlung der gebildeten Additionsverbin-

¹⁸ L. A. WOODWARD, Physikal. Ztschr. 31, 1930, S. 792.

¹⁹ P. KRISHNAMURTI, Ind. Journ. Phys. 14, 1930, S. 651.

derung mit konzentrierter KCN-Lösung nach GAUTIER²⁰. Mehrmalige fraktionierte Destillation. Siedepunkt 58° bei 740 mm. Aufnahmebedingungen: Kleinanordnung. Platte 343 bei ungefiltertem Hg-Licht, 20°, 0.05 mm Spalt, 6 Stunden Exposition. Platte 342 bei gefiltertem Hg-Licht. 20°, 0.07 mm Spalt, 6 Stunden Exposition. Das Zahlenmaterial der Tabelle 147 ist eine Kombination beider Aufnahmen. Jene Linien, die trotz Filterung erhalten bleiben (also von den Hg-Linien *g*, *f*, *e* oder *c* angeregt wurden), sind mit einem Stern bezeichnet. Die Zuordnung gelingt ohne Anstand, doch erscheinen die Ramanlinien 1041 und 1456 nur einmal als verschobene Linien.

Tabelle 147.

Methylisonitril $\text{H}_3\text{C} \cdot \text{NC}$. Platte 342, 343.

ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung
25230	2	<i>q</i> —2158	22647	5*	<i>e</i> —291	21526	3*	<i>e</i> —1412
25198	1	<i>p</i> —2155	22540	5	<i>k</i> —2165	21482	1*	<i>e</i> —1456
25133	1/2	<i>o</i> —2160	22353	1/4	<i>i</i> —2163	20878	0*	<i>g</i> —2161
24434	6	<i>q</i> —2954	22011	3*	<i>e</i> —927	20828	1/2*	<i>f</i> —2167
24400	3	<i>p</i> —2953	21897	1*	<i>e</i> —1041	20778	6*	<i>e</i> —2160
23776	1	<i>k</i> —929	21760	6	<i>k</i> —2945	20040	1/4*	<i>f</i> —2955
23288	1/2	<i>k</i> —1417	21704	1	<i>k</i> —3001	19985	5*	<i>e</i> —2953
23223	2*	<i>e</i> +285	21581	00*	<i>f</i> —1414	19935	1/2*	<i>e</i> —3003
22705	00	<i>f</i> —290	21570	1	<i>i</i> —2946	18015	5*	Hg, <i>c</i> —293

ν 290 (5), 928 (3), (1041) (1), 1414 (3), (1456) (1), 2161 (5), 2951 (6), 3002 (1).

Äthylisonitril (Tabelle 148). (Selbst hergestellt.)

Herstellung: Analog dem Methylderivat bei 80°. Aufarbeitung nach GAUTIER²¹. Fünfmalige fraktionierte Destillation. Siedepunkt 75—76° bei 745 mm.

Aufnahmebedingungen und Ergebnis: Wie beim Methylderivat wurde zuerst eine Filteraufnahme (20°, 0.06 mm Spalt, 7 Stunden) gemacht, die ein Streuspektrum mit mittlerem Untergrund und starken Linien ergab. Die ungefilterte Aufnahme zeigte auf mittlerem Untergrund die in Tabelle 148 eingetragenen 46 verschobenen Streulinien, von denen wieder jene mit Stern bezeichnet sind, die auch in der Filteraufnahme vorkommen und

²⁰ A. GAUTIER, Ann. chim. phys. (4) 17, 1869, S. 216.

²¹ A. GAUTIER, l. c., S. 643.

daher zu Hg, g, f, e, c zuzuordnen sind. Die Zuordnung erfolgt widerspruchsfrei.

Tabelle 148.

Äthylisonitril $\text{H}_5\text{C}_2 \cdot \text{NC}$. Platte 345, 346.

ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung
25244	2	<i>q</i> —2144	23142	3 b.*	<i>e</i> +204	21652	$\frac{1}{4}$ b.*	<i>e</i> —2286 [<i>f</i>]
25208	1	<i>p</i> —2145	22793	2*	<i>f</i> —202	21595	$\frac{1}{2}$ *	<i>e</i> —1343
25144	$\frac{1}{2}$	<i>o</i> —2149	22735	6 b.*	<i>e</i> —203	21569	1	<i>i</i> —2947
24496	1	<i>q</i> —2892 [<i>k</i>]	22637	2*	<i>e</i> —301	21489	4 b.*	<i>e</i> —1449
24470	2	<i>q</i> —2918 [<i>p</i>]	22558	7	<i>k</i> —2147	20847	$\frac{1}{2}$ *	<i>f</i> —2148
24437	5 b.	<i>q</i> —2951 [<i>p</i>]	22531	00	<i>f</i> —464	20792	5*	<i>e</i> —2146
24402	5 b.	<i>q</i> —2986 [<i>p, o, k</i>]	22461	2*	<i>e</i> —477	20056	$\frac{1}{2}$ *	<i>e</i> —2882
24298	$\frac{1}{2}$	<i>o</i> —2995	22370	2	<i>i</i> —2146	19987	3 b.*	<i>e</i> —2951
23876	2	<i>k</i> —829	22111	3*	<i>e</i> —827	19948	$\frac{1}{4}$ *	<i>e</i> —2990
23691	2	<i>k</i> —1014 [<i>i</i>]	21933	2*	<i>e</i> —1005	18102	4*	<i>c</i> —206
23608	2	<i>k</i> —1097	21850	2*	<i>e</i> —1088	18014	2 b.*	Hg, <i>c</i> —2294
23423	$\frac{1}{4}$ b.	<i>k</i> —1282 [<i>i</i>]	21827	3	<i>k</i> —2878	17828	$\frac{1}{4}$ *	<i>c</i> —480
23357	$\frac{1}{2}$	<i>k</i> —1348	21788	2	<i>k</i> —2917	17539	0*	<i>b</i> +211
23319	0	?	21760	6 b.	<i>k</i> —2945	17474	1*	<i>c</i> —834 [<i>a</i>]
23250	4 b.	<i>k</i> —1455	21721	3	<i>k</i> —2984			

ν' 205 (6 b.), 301 (2), 474 (2), 829 (3), 1010 (2), 1094 (2), 1284 ($\frac{1}{4}$ b.), 1345 ($\frac{1}{2}$), 1447 (4 b.), 2146 (7), 2884 (3), 2918 (2), 2948 (6 b.), 2986 (3).

Tabelle 149.

Phenylisozyanat $\text{C}_6\text{H}_5\text{NCO}$. Platte 277.

ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung
24459	1	<i>k</i> —246	23182	5 s. b.	Hg, <i>k</i> —1523	21830	3	<i>e</i> —1108 [<i>f</i>]
24315	1	<i>q</i> —3073	23106	8	<i>k</i> —1599	21783	2	<i>e</i> —1155
24283	1 b.	<i>p</i> —3070	22693	4	<i>e</i> —245	21642	5 b.	<i>k</i> —3063
24219	1 b.	<i>o</i> —3074 [<i>k</i>]	22555	1	?	21501	5	<i>e</i> —1437
24089	$\frac{1}{2}$	<i>k</i> —616	22443	1	<i>e</i> —495	21428	4	<i>e</i> —1510
23946	2	<i>k</i> —759	22369	0	<i>f</i> —626	21346	10	<i>e</i> —1592
23698	4	<i>k</i> —1007	22323	2	<i>e</i> —615	19875	2 b.	<i>e</i> —3063 [Hg]
23678	1	<i>k</i> —1027	22179	2	<i>e</i> —759	18062	3	<i>c</i> —246
23595	2	<i>k</i> —1110	22028	0	<i>g</i> —1011	17697	$\frac{1}{2}$	<i>c</i> —611
23547	1	<i>k</i> —1158	21988	$\frac{1}{2}$	<i>f</i> —1007	17550	$\frac{1}{2}$	<i>c</i> —758
23512	1	<i>i</i> —1004	21934	7	<i>e</i> —1004			
23263	4	<i>k</i> —1442	21913	1	<i>e</i> —1025			

ν' 246 (4), (490) (1), 616 (2), 759 (2), 1007 (7), 1026 (1), 1109 (3), 1157 (2), 1440 (5), 1510 (4), 1596 (8), 3070 (5 b.).

Phenylisozyanat (Tabelle 149). (Bezeichnung: „Merck für wissenschaftliche Zwecke.“)

Vorbehandlung: Einmalige Vakuumdestillation. Aufnahmebedingung: 16° , 0.06 mm Spalt, 3 Stunden Exposition. Ergebnis: Auf schwachem Untergrund ein kräftiges Streuspektrum mit $n = 34$ (1).

Tabelle 150.

α -Naphthylisozyanat $C_{10}H_7NCO$. Platte 306.

ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung
24355	$\frac{1}{4}$?	23324	7	<i>k</i> —1381	21869	$\frac{1}{2}$	<i>e</i> —1069
24291	$\frac{1}{2}$	<i>p</i> —3062	23267	3	<i>k</i> —1438	21794	$\frac{1}{2}$	<i>e</i> —1144
24244	2 b.	<i>k</i> —461 [<i>o</i>]	23214	2	<i>k</i> —1491	21650	2	<i>k</i> —3055 [<i>g</i>]
24183	2	<i>k</i> —522	23190	3	<i>k</i> —1515	21610	$\frac{1}{4}$	<i>f</i> —1385
24152	3 b.	<i>k</i> —553 [Hg]	23128	6	<i>k</i> —1577 [<i>i</i>]	21565	5	<i>e</i> —1373 [<i>f</i>]
24014	2	<i>k</i> —691	23075	$\frac{1}{2}$	<i>k</i> —1630 [<i>i</i>]	21500	3 b.	<i>e</i> —1438 [<i>f</i>]
23914	0	?	22677	1 b.	<i>e</i> —261	21453	2	<i>e</i> —1485 [<i>i, g</i>]
23847	3	<i>k</i> —858	22479	2	<i>e</i> —459 [<i>f</i>]	21427	3	<i>e</i> —1511 [<i>f</i>]
23652	$\frac{1}{2}$	<i>i</i> —864	22417	1	<i>e</i> —521	21362	5	<i>e</i> —1576
23637	2	<i>k</i> —1068	22391	1	<i>e</i> —547	21322	$\frac{1}{4}$	<i>e</i> —1616
23557	2	<i>k</i> —1148	22240	1 b.	<i>e</i> —698	19888	3 b.	Hg, <i>e</i> —3050
23486	$\frac{1}{4}$?	22148	$\frac{1}{4}$	<i>f</i> —847	18136	$\frac{1}{2}$?
23448	$\frac{1}{4}$	<i>i</i> —1068	22089	2	<i>e</i> —849			
23364	$\frac{1}{4}$	<i>i</i> —1152	22047	$\frac{1}{4}$?			

ν (261) (1 b.), 459 (2), 522 (2), 550 (3 b.), 695 (2), 855 (3), 1069 (2), 1148 (2), 1380 (7), 1438 (3 b.), 1487 (2), 1513 (4), 1576 (6), 1623 ($\frac{1}{4}$), 3058 (2).

α -Naphthylisozyanat (Tabelle 150). (Bezeichnung: „Kahlbaum“.)

Vorbehandlung: Dreimalige Vakuumdestillation. Aufnahmebedingung: 18° , 0.06 mm Spalt, 6 Stunden Exposition; nach dreibis vierstündiger Belichtung tritt eine allmählich sich vertiefende Braunfärbung ein. Ergebnis: Sehr starker Untergrund; mittelstarkes, diffuses Streuspektrum mit $n = 40$ (5). Von den 15 Ramanlinien ist eine (261) unsicher.

Äthylrhodanid (Tabelle 151). (Bezeichnung: „Kahlbaum“.)

Vorbehandlung: Einmalige Destillation. Aufnahmebedingung: 16° , 0.05 mm Spalt, 4 Stunden Exposition. Ergebnis: Schwacher Untergrund, schwaches (insbesondere im violetten Teil) Streuspektrum mit $n = 27$ (1). Im abgeleiteten Ramanspektrum sind

zwei von neun Frequenzen wegen nur einmaligen Vorkommens unsicher. Die Lage der $C \equiv N$ -Frequenz ($\nu' = 2152 \text{ cm}^{-1}$) stimmt mit der von PETRIKALN-HOCHBERG²² im homologen Methylrhodanid gefundenen ($\nu' = 2145$) gut überein.

Tabelle 151.

Äthylrhodanid C_2H_5SCN . Platte 283.

ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung
24456	1	<i>q</i> —2932	22610	2	<i>e</i> —328	21740	3	<i>k</i> —2975
24413	1	<i>q</i> —2975 [<i>p</i>]	22554	8	<i>k</i> —2151	21583	1	<i>i</i> —2933
24357	$\frac{1}{2}$	<i>o</i> —2936	22363	3	<i>i</i> —2153 [<i>f</i>]	21501	2 s. b.	<i>e</i> —1437
24078	2	<i>k</i> —627	22316	5	<i>e</i> —622	20840	1	<i>f</i> —2155
23736	0	<i>k</i> —969	22256	$\frac{1}{2}$?	20788	7	<i>e</i> —2150
23440	0	<i>m</i> —2152	21973	3	<i>e</i> —965	20005	1	<i>e</i> —2933
23262	1 s. b.	<i>k</i> —1443	21880	1	<i>f</i> —1115	19969	0	<i>e</i> —2969
23100	2	<i>e</i> +162	21830	2	<i>e</i> —1108	18148	2 b.	<i>c</i> —160
22779	4 b.	<i>e</i> +159	21770	6	<i>k</i> —2935	17684	2	<i>c</i> —624

ν' 160 (4 b.), (328) (2), 626 (5), 967 (3), (1112) (2), 1440 (2 s. b.), 2152 (7), 2934 (6), 2970 (3).

Tabelle 152.

Äthylsenföhl C_2H_5NCS . Platte 284.

ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung
24477	3	<i>q</i> —2911 [<i>p</i>]	22600	2	<i>k</i> —2105 [<i>f</i>]	21657	2	<i>e</i> —1281 [<i>f</i>]
24445	5 b.	<i>q</i> —2943 [<i>p</i>]	22557	2	<i>e</i> —381	21604	3	<i>e</i> —1334 [<i>i</i>]
24405	4 b.	<i>q</i> —2983 [<i>p, o</i>]	22519	3	<i>k</i> —2186	21572	2 b.	<i>i</i> —2944
24306	$\frac{1}{2}$	<i>o</i> —2987 [<i>k</i>]	22294	7	<i>e</i> —644	21535	$\frac{1}{4}$	<i>i</i> —2981 [<i>f</i>]
24059	3 b.	<i>k</i> —646	22142	2	<i>e</i> —796	21488	4 b.	<i>e</i> —1450
23768	3	<i>k</i> —937	22053	$\frac{1}{2}$	<i>f</i> —942	20829	4 s. b.	<i>e</i> —2109 [<i>f</i>]
23635	5	<i>k</i> —1070	21998	3	<i>e</i> —940	20757	2	<i>e</i> —2181
23590	$\frac{1}{2}$	<i>i</i> —926	21926	0	<i>f</i> —1069	20056	1	Hg, <i>e</i> —2882
23445	$\frac{1}{2}$	<i>i</i> —1071	21873	6	<i>e</i> —1065	19993	4	<i>e</i> —2945
23419	0	<i>k</i> —1286 [<i>m</i>]	21827	4	<i>k</i> —2878	19947	2	<i>e</i> —2991
23360	3	<i>k</i> —1345	21789	3	<i>k</i> —2916	17917	$\frac{1}{4}$	<i>c</i> —391
23319	1	<i>e</i> +381	21759	10	<i>k</i> —2946	17662	2	<i>c</i> —646
23247	4 b.	<i>k</i> —1458	21718	4	<i>k</i> —2987			

ν' 384 (2), 645 (7), (796) (2), 935 (3), 1069 (6), 1283 (1), 1340 (3), 1454 (4 b.), 2107 (3), 2183 (2), 2878 (4), 2914 (3), 2945 (10 b.), 2986 (4).

²² A. PETRIKALN und J. HOCHBERG, Ztschr. Physik 8, 1930, S. 440.

Äthylsenfö1 (Tabelle 152). (Bezeichnung: „Kahlbaum“.)

Vorbehandlung: Einmalige Vakuumdestillation. Aufnahmebedingung: 16° , 0.06 mm Spaltweite, 6 Stunden Exposition. Ergebnis: Schwacher Untergrund, kräftiges Streuspektrum mit $n = 38$ (0). Im abgeleiteten Ramanspektrum ist eine Frequenz (796) unsicher.

Isobutylsenfö1 (Tabelle 153). (Bezeichnung: „Kahlbaum“.)

Vorbehandlung: Einmalige Destillation. Aufnahmebedingung: 20° , 0.05 mm Spalt, 6 Stunden Exposition. Ergebnis: Schwacher Untergrund, mittelstarkes Streuspektrum, $n = 43$ (1). Im Ramanspektrum sind vier der abgeleiteten 19 Frequenzen unsicher; die Linie bei 1449 ist vielleicht doppelt.

Tabelle 153.

Isobutylsenfö1 C_4H_9NCS . Platte 302.

ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung
24483	1	<i>q</i> —2905 [<i>p</i>]	23253	4 b.	<i>k</i> —1452	21690	$\frac{1}{2}$	<i>e</i> —1248 [<i>f</i>]
24455	2	<i>q</i> —2933 [<i>p</i>]	22668	$\frac{1}{2}$	<i>m</i> —2924	21644	2	<i>e</i> —1294 [<i>i</i>]
24422	4	<i>q</i> —2966 [<i>p, o</i>]	22604	3 b.	<i>k</i> —2101	21591	4	<i>e</i> —1347 [<i>i, g</i>]
24388	$\frac{1}{2}$	<i>p</i> —2965 [<i>o</i>]	22523	3 b.	<i>k</i> —2182 [<i>e</i>]	21551	2	<i>e</i> —1387 [<i>i, f</i>]
24016	0	<i>k</i> —689	22349	$\frac{1}{4}$	<i>i</i> —2167 [<i>g</i>]	21492	4 b.	<i>e</i> —1446
23894	$\frac{1}{2}$	<i>k</i> —811	22247	3 b.	<i>e</i> —691	20838	3 b.	<i>e</i> —2100
23816	$\frac{1}{4}$	<i>k</i> —889	22151	$\frac{1}{2}$? [<i>g</i>]	20766	3 b.	<i>e</i> —2172
23689	$\frac{1}{4}$	<i>i</i> —827	22125	3	<i>e</i> —813	20069	2	Hg, <i>e</i> —2869
23656	$\frac{1}{4}$	<i>k</i> —1049	22051	$\frac{1}{2}$	<i>e</i> —887	20033	2	<i>e</i> —2905
23623	3	<i>k</i> —1082 [<i>i</i>]	21987	2 b.	<i>e</i> —951	20005	2	<i>e</i> —2933
23575	$\frac{1}{4}$	<i>k</i> —1130	21897	1	<i>e</i> —1041	19971	2	<i>e</i> —2967
23453	$\frac{1}{2}$	<i>k</i> —1252	21843	4 b.	<i>k</i> —2876 [<i>e</i>]	17889	1 b.	<i>c</i> —419
23400	$\frac{1}{2}$	<i>k</i> —1305	21810	4	<i>k</i> —2895 [<i>e</i>]	17494	$\frac{1}{4}$	<i>c</i> —814
23355	3	<i>k</i> —1350	21773	4	<i>k</i> —2932			
23311	$\frac{1}{4}$	<i>k</i> —1394	21741	4	<i>k</i> —2964 [<i>g</i>]			

ν (419) (1 b.), 690 (3 b.), 816 (3), 888 ($\frac{1}{2}$), (951) (2 b.), 1045 (1), 1082 (3 b.), (1130) ($\frac{1}{4}$), 1250 ($\frac{1}{2}$), 1300 (2), 1348 (4), 1390 (2), 1449 (4 b.), 2100 (3 b.), 2170 (3 b.), (2862) (4), 2902 (4), 2933 (4), 2966 (4).

Phenylsenfö1 (Tabelle 154). (Bezeichnung: „Merck“.)

Vorbehandlung: Zweimalige Vakuumdestillation: Aufnahmebedingung: 18° , 0.05 mm Spalt, $3\frac{1}{2}$ Stunden Exposition; Filter-

anordnung. Ergebnis: Mittelstarker Untergrund, starkes Streuspektrum; $n = 22$ (3). Von den abgeleiteten 14 Ramanlinien kommen (wegen der Filterung) acht nur einmal als verschobene Linien vor und wurden daher geklammert angegeben. Die Linie bei 2100 ist sehr breit; die Schwärzung erstreckt sich über etwa 88 cm^{-1} . Dagegen ist die Frequenz 2172 von normaler Schärfe.

Die Aufnahme lag schon vor²³, als die Arbeiten von PETRIKALN-HOCHBERG²⁴ und von PAL-SEN GUPTA²⁵ erschienen, in welchen Messungen an derselben Substanz mitgeteilt werden. Im folgenden sind die bisher erzielten Resultate einander gegenübergestellt.

P. H. . . .	243 (1); 351 (0); — ; 626 (0); 695 (0) ;
P. S. . . .	— ; — ; — ; — ; — ;
D. . . .	246 (5); 357 (3); 494 (2); 616 (3); 683 (3 b.);
P. H. . . .	756 (0); 1007 (4); 1170 (2); 1245 (10); 1491 (3);
P. S. . . .	— ; 1004 ; 1168 ; 1246 ; 1488 ;
D. . . .	749 (3); 1001 (8); 1166 (5); 1242 (10); 1489 (4);
P. H. . . .	1594 (10); 2067 ± 60 (6); — ; 3061 (5);
P. S. . . .	1589 ; 2092 ± 50 ; — ; 3065 ;
D. . . .	1538 (10); 2100 ± 44 (4); 2172 (2); 3063 (1).

Tabelle 154.

Phenylsenföhl $\text{C}_6\text{H}_5\text{NCS}$. Platte 305.

ν_1	I	Zuordnung	ν_1	I	Zuordnung	ν_1	I	Zuordnung
22692	5	<i>e</i> —246	21830	$\frac{1}{4}$	<i>f</i> —1165	20838	4 s. b.	<i>e</i> —2100
22584	3	<i>e</i> —354	21770	5	<i>e</i> —1168	20766	2	<i>e</i> —2122
22449	2	<i>e</i> —489	21696	10	<i>e</i> —1242	19875	1	<i>e</i> —3063
22323	3	<i>e</i> —615 [<i>f</i>]	21660	$\frac{1}{2}$?	17948	2	<i>c</i> —360
22255	3 b.	<i>e</i> —683 [<i>f</i>]	21597	$\frac{1}{4}$?	17810	1	<i>c</i> —498
22189	3	<i>e</i> —749	21549	0	? [<i>g</i>]	17690	1	<i>c</i> —618
21994	1	<i>f</i> —1001	21450	4	<i>e</i> —1488 [<i>g</i>]			
21937	8	<i>e</i> —1001	21350	10	<i>e</i> —1588			
ν'	(246) (5), 357 (3), 494 (2), 616 (3), (683) (3 b.), (749) (3), 1001 (8), 1166 (5), (1242) (10), 1489 (4), (1588) (10), (2100) (4 s. b.), (2172) (2), (3063) (1).							

Beim Vergleich dieser Angaben fällt vor allem die Diskrepanz bezüglich der C : N-Frequenz auf, für die PAL-SEN GUPTA

²³ Vgl. auch A. DADIEU, Z. ang. Chem. 43, 1930, S. 800.

²⁴ l. c., S. 23.

²⁵ l. c., S. 9.

den viel tieferen Wert 2067 angeben; wenn es sich dabei auch um eine bandartig verbreiterte Linie mit nur ungenau zu bestimmendem Intensitätsmaximum handelt, so ist eine so starke Abweichung doch unverständlich. Auch daß die indischen Autoren die Linie 2172 nicht finden, ist verwunderlich, da in diesem Teil des Spektrogramms ihre Intensitätsangaben höher liegen als meine, soweit ein solcher Vergleich zulässig ist. Jedenfalls ist auf dem der Tabelle 154 zugrunde liegenden Spektrogramm die Linie bei $\nu_1 = 20766$ vollkommen deutlich vorhanden.

Tabelle 155.

p-Tolylsenfö1 $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NCS}$. Platte 303.

ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung
24111	0	<i>k</i> —594	22529	2	<i>k</i> —2176	21641	$\frac{1}{2}$	<i>k</i> —3064 [<i>f</i>]
23916	3	<i>k</i> —789	22436	2	<i>e</i> —502	21600	1	<i>i</i> —2916
23727	$\frac{1}{2}$	<i>i</i> —789	22351	$\frac{1}{2}$	<i>e</i> —587 [<i>i</i>]	21570	3	<i>e</i> —1368
23684	0	<i>k</i> —1021	22296	2	<i>f</i> —699	21540	$\frac{1}{4}$	<i>i</i> —2976 [<i>g</i>]
23528	5	<i>k</i> —1177	22240	3	<i>e</i> —698	21499	2	<i>e</i> —1439 [<i>f</i>]
23491	2	<i>m</i> —2101 [<i>i</i>]	22204	$\frac{1}{2}$	<i>f</i> —791	21440	7	<i>e</i> —1498 [<i>g</i>]
23455	7	<i>k</i> —1250	22148	5	<i>e</i> —790	21391	3	<i>f</i> —1604
23421	$\frac{1}{4}$	<i>m</i> —2171	22052	2	<i>e</i> —882	21365	1	<i>e</i> —1573
23387	$\frac{1}{2}$?	22013	$\frac{1}{4}$? [<i>g</i>]	21336	15	<i>e</i> —1602
23339	3	<i>k</i> —1366 [<i>i</i>]	21915	2	<i>e</i> —1023	20838	4 s. b.	<i>e</i> —2100
23303	$\frac{1}{2}$?	21823	4	<i>f</i> —1172	20768	2	<i>e</i> —2170
23270	3	<i>k</i> —1435 [<i>i</i>]	21786	2	<i>k</i> —2919	20019	2	<i>e</i> —2919
23224	1	} <i>k</i> —1494	21764	10	<i>e</i> —1174 [<i>f</i>]	19960	0	<i>e</i> —2978
23198	4		21733	1	<i>k</i> —2972	17968	3	<i>c</i> —340
23094	8	<i>k</i> —1611	21700	15	<i>e</i> —1238	17798	$\frac{1}{2}$	<i>c</i> —510
22598	5	<i>k</i> —2107 [<i>e</i>]	21664	$\frac{1}{2}$?	17516	3	<i>c</i> —792

ν (340) (3), 506 (2), 590 ($\frac{1}{2}$), 698 (3), 790 (5), (882) (2), 1023 (2), 1174 (10), 1244 (10), 1367 (3), 1437 (2), 1496 (7 d.), (1573) (1), 1606 (10), 2103 (4 s. b.), 2172 (2), 2918 (2), 2976 (1), (3064) ($\frac{1}{2}$).

p-Tolylsenfö1 (Tabelle 155). (Bezeichnung: „Kahlbaum“.)

Vorbehandlung: Fünfmalige Vakuumdestillation. Aufnahmebedingung: 30°, 0.04 mm Spalt, 4 Stunden Exposition. Bei der Bestrahlung tritt schwache Gelbfärbung ein. Ergebnis: Auf starkem Untergrund ein starkes im Violett (wegen der Gelbfärbung) etwas unterexponiertes Streuspektrum; $n = 48$ (4).

Von den 19 errechneten Ramanfrequenzen erscheinen vier nicht ganz gesichert. Als auffällig ist zu erwähnen, daß von den zum Phenylrest gehörigen Frequenzen, nämlich 600, 1000, 1170, 1600, 3060 nur die Linien 1170 und 1600 kräftig vertreten sind, während die anderen nur schwach angedeutet sind oder fehlen. Von den zwei CN-Frequenzen ist wieder die niedrigere sehr breit ($2103 \pm 51 \text{ cm}^{-1}$), während die höhere normale Unschärfe zeigt.

Diskussion.

Um einen besseren Überblick über das Verhalten der die Zyangruppe charakterisierenden Frequenzen zu vermitteln, sind in Fig. 3 die Ramanlinien sämtlicher bisher untersuchten Zyanverbindungen zusammengestellt. Spalte 1 trägt eine fortlaufende Nummer, dann folgen Name und Formel der Substanz; in Spalte 4 ist der Autor angegeben, von dem die Untersuchung stammt²⁶, in Spalte 5 die betreffende Zyanfrequenz in cm^{-1} , während in Spalte 6 die Linie noch in die Wellenzahlskala eingezeichnet ist.

Bei Betrachtung dieser Figur fällt zunächst einmal die außerordentliche *Konstanz der CN-Frequenz* in den Nitrilen der Paraffinreihe ins Auge. Die Unterschiede liegen hier innerhalb der Grenzen der Meßgenauigkeit. Eine geringe Erhöhung zeigt sich in den Estern der Zyanessigsäure (9, 10), die Substitution am Benzolkern (11, 12) verursacht eine deutliche Erniedrigung, während der Wert im Benzylcyanid (13) wieder gleich dem der aliphatischen Nitrile ist.

Diese Konstanz steht in auffallendem *Gegensatz zu dem Verhalten der NC-Gruppe* in den Isonitrilen (24, 25), deren Frequenz vom Bau des übrigen Moleküls offenbar merklich stärker beeinflußt wird. Jedenfalls ruft schon eine so geringe Variation des Substituenten, wie sie beim Übergang vom Methyl- zum Äthylisonitril (24 und 25) statthat, eine deutliche Verschiebung der Linie hervor.

²⁶ Mit D. sind die in dieser Arbeit untersuchten Substanzen bezeichnet; D. K. bedeutet A. DADIEU und K. W. F. KOHLRAUSCH (die römische Ziffer in der Klammer gibt die Ziffer der Mitteilung), P. H. ist die Abkürzung für A. PETRIKALN und J. HOCHBERG, Z. physikal. Chem., Abt. B, 3, 1929, S. 217, 405, bzw. 8, 1930, S. 440; K. = P. KRISHNAMURTI, Ind. Journ. Phys. 14, 1930, S. 651; P. S. = N. N. PAL und P. N. SEN GUPTA, Ind. Journ. Phys. 14, 1930, S. 611.

Von weiterem Interesse ist die Erniedrigung, welche die Zyanfrequenz in dissoziationsfähigen Molekülen erleidet, ganz unabhängig davon, ob die Dissoziation nun wirklich eintritt oder nicht²⁷. Den tiefen Werten in der Blausäure (14) und ihren Alkalisalzen (15, 16) stehen die hohen in den Estern gegenüber (2—7, 11—13). Analoge Verhältnisse finden sich auch bei den Rhodanverbindungen, wo ebenfalls der Übergang von den Salzen (31—34) zu den Estern (29, 30) mit einer Frequenzerhöhung von zirka 100 cm^{-1} verbunden ist.

Es scheint übrigens, als ob diesem Verhalten eine tiefere Gesetzmäßigkeit zugrunde liegen würde, denn die genannte Erscheinung ist keineswegs auf die CN-Gruppe allein beschränkt. Ganz dieselbe Beeinflussung erfährt z. B. die C=O-Frequenz bei Veresterung der Karbonsäuren und die NO₂-Frequenz beim Übergang vom Na-Nitrit zum Nitromethan²⁸. Während nämlich der CO-Wert in den Säuren im Mittel bei 1653 liegt²⁹, beträgt er für die Ester zirka 1726; und im NaNO₂ findet man für NO₂ 1303, gegen 1400 im CH₃NO₂³⁰.

Was den hohen Absolutwert der für die NC-Gruppe charakteristischen Frequenzen bei den *Isonitrilen* (24, 25) und den *Senfölen* (35—39) anlangt, sei auf Abschnitt III verwiesen, in welchem diese Tatsache im Zusammenhang mit der Konstitution der Körper eingehend behandelt ist.

Neben den eben erwähnten, die Zyangruppe betreffenden Beobachtungen ist noch die Lage der C—H-Frequenz in der *Blausäure* von Interesse. Der hohe Wert bei 3220 bildet ein

Tabelle 157.

	Substanz	ν'		Substanz	ν'
De.	HC \equiv CH	3320	D. K.	Cl ₂ HC—CHCl ₂	2986
D.	HC \equiv N	3220	D. K.	H.CO.OH	2951
D. K.	Cl ₂ C=CHCl	3080	D. K.	H.CO.C ₆ H ₅	2922
D. K.	H.C ₆ H ₅	3050	D. K.	H.CO.NH ₂	2882
D. K.	H.CCl ₃	3016	D. K.	H.CO.CCl ₃	2867

²⁷ A. DADIEU und K. W. F. KOHLRAUSCH, l. c., S. 1.

²⁸ A. DADIEU und K. W. F. KOHLRAUSCH, l. c. S. 3.

²⁹ A. CARELLI, P. PRINGSHEIM und B. ROSEN, Ztschr. Physik 57, 1928, S. 511.

³⁰ A. DADIEU und K. W. F. KOHLRAUSCH, l. c., S. 3.

Nr.	Name	Formel	Autor	Frequenz	$\rightarrow V'$
1	Dicyan	NC.CN	P. H.	2334	2400
2	Acetonitril	CH ₃ .CN	D.	2250	2200
3	Propionitril	C ₂ H ₅ .CN	D. K. (IX)	2246	
4	Butyronitril	C ₃ H ₇ .CN	D.	2245	
5	Valeronitril (iso)	(CH ₃) ₂ .CH.CH ₂ .CN	D.	2245	
6	Capronitril (iso)	(CH ₃) ₂ .CH.CH ₂ .CH ₂ .CN	D.	2241	
7	Äthylencyanid	CN.CH ₂ .CH ₂ .CN	D.	2254	
8	Cyanessigsäure	CN.CH ₂ .CO ₂ H	D.	2254	
9	Cyanessigsäures Methyl	CN.CH ₂ .CO ₂ .CH ₃	P. H.	2266	
10	Cyanessigsäures Äthyl	CN.CH ₂ .CO ₂ .C ₂ H ₅	D. K. (V)	2258	
11	Benzonitril	C ₆ H ₅ .CN	D. K. (IV)	2227	
12	Tolunitril (ortho)	CH ₃ .C ₆ H ₄ .CN	D.	2225	
13	Benzylcyanid	C ₆ H ₅ .CH ₂ .CN	D. K. (IX)	2248	
14	Blausäure	HCN	D.	2062, 2094	
15	Cyankalium	KCN	D.	2081	
16	Cyannatrium	NaCN	K.	2085	
17	Quecksilbercyanid	Hg(CN) ₂	K.	2192	
18	Kaliumsilbercyanid	KAg(CN) ₂	P. S.	2110	
19	Kaliumcuprocyanid	KCu(CN) ₂	P. S.	2110	
20	Kaliummercuricyanid	K ₂ Hg(CN) ₄	P. S.	2150	
21	Kaliumzinkcyanid	K ₂ Zn(CN) ₄	P. S.		
22	Kaliumcadmiumcyanid	K ₂ Cd(CN) ₄	P. S.	2161	
23	Kaliumferrocyanid	K ₄ Fe(CN) ₆	K.		

Fig. 3.

Nr.	Name	Formel	Autor	Frequenz	$\rightarrow \nu$
24	Methylisonitril	$\text{CH}_3 \cdot \text{NC}$	D.	2161	2000 2200 2400
25	Äthylisonitril	$\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{NC}$	D.	2146	
26	Kaliumcyanat	KOCN	P. S.	2183	
27	Phenylisocyanat	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NCO}$	D.	—	
28	Naphtylisocyanat (α)	$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NCO}$	D.	—	
29	Methylrhodanid	CH_3SCN	P. H.	2145	
30	Äthylrhodanid	$\text{C}_2\text{H}_5\text{SCN}$	D.	2152	
31	Rhodankalium	KSCN	D. K.	2061 (b.)	
32	Rhodannatrium	NaSCN	D. K.	2076 (b.)	
33	Rhodanammonium	NH_4SCN	D. K.	2066 (b.)	
34	Rhodanbarium	$\text{Ba}(\text{SCN})_2$	K.	2053 (b.)	
35	Äthylsenfö	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NCS}$	D.	2107, 2183	
36	Isobutylsenfö	$(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NCS}$	D.	2100 (b.), 2170 (b.)	
37	Allylsenfö	$\text{C}_3\text{H}_5\text{NCS}$	D. K.	2108, 2159	
38	Phenylsenfö	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NCS}$	D.	2100 (s. b.), 2171	
39	<i>p</i> -Tolylsenfö	$\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{NCS}$	D.	2103 (s. b.), 2171	
40	Dicyandiamid	$(\text{CN} \cdot \text{NH}_2)_2$	D. K.	2156, 2195	

Fig. 3.

Analogon zum Verhalten im Azetylen und zeigt den starken konstitutiven Einfluß, den benachbarte Bindungen in manchen Fällen ausüben können. Stellt man alle jene Moleküle zusammen, die nur eine einzige durch H besetzte C-Valenz aufweisen, dann gelangt man zu beiliegender Tabelle 157, welche die systematische Veränderung der C—H-Bindung mit der sich ändernden Valenzbeanspruchung des C-Atoms erkennen läßt.

III. Konstitutionsprobleme.

Die systematisch durchgeführten Untersuchungen an zirka 200 verschiedenen organischen Substanzen haben den Beweis geliefert, daß den einzelnen Bindungsarten Ramanlinien in ganz bestimmten Frequenzbereichen zukommen³¹. So z. B. liefert:

die Bindung	X—H	Frequenzen zwischen	2600 bis 3400	cm^{-1}
„	„	X=X	„	1300 „ 1800 cm^{-1}
„	„	X≡X	„	1900 „ 2400 cm^{-1}

Umgekehrt kann man aus dem Erscheinen von Linien in diesen Bereichen auf das Vorhandensein der entsprechenden Bindungen im Molekül zurückschließen und das Ramanspektrum läßt sich daher in gewissen Fällen zur Klärung von Konstitutionsproblemen heranziehen³².

1. Konstitution der Senföle und Isozyanate.

Das Auftreten von zwei Frequenzen bei zirka 2100 und 2170 im *Allylsenföle*, also mitten im Gebiet der dreifachen Bindung, deutet darauf hin, daß die klassische Formulierung der Senföle, $R \cdot N = C = S$, nicht zutreffend sein kann und dementsprechend wurde schon vor einiger Zeit³¹ die Formel



in Vorschlag gebracht. Die Untersuchung einer Reihe weiterer Senföle in der vorliegenden Arbeit (vgl. Fig. 4) hat das Ergebnis am Allylsenföle vollkommen bestätigt. Allerdings ist die angegebene Formel vom Standpunkt der Elektronentheorie der chemi-

³¹ Vgl. A. DADIEU und K. W. F. KOHLRAUSCH, l. c., S. 437.

³² A. DADIEU, l. c. S. 26.

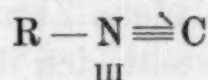
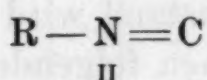
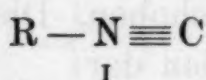
schen Valenz nicht korrekt und dürfte im Sinne der Oktettregel besser folgendermaßen zu schreiben³³ sein:



Im Gegensatz dazu ergibt nun die Untersuchung der *Isozyanate* (vgl. Fig. 4) keine Frequenzen im Gebiet der dreifachen Bindung. Wohl aber finden sich im Ramanspektrum des Phenylisozyanats, wenn man diejenigen Linien eliminiert, die allen Benzolderivaten gemeinsam sind und daher erwiesenermaßen dem Phenylrest zugehören, unter anderen zwei neue Frequenzen [1440 (5) und 1510 (4)] im Gebiete der doppelten Bindung. Der Ramanbefund bestätigt also hier die klassische Formulierung der Isozyanate $\text{R} \cdot \text{N} = \text{C} = \text{O}$ und spricht für eine bedeutende Verschiedenheit ihrer Struktur gegenüber der der Senföle.

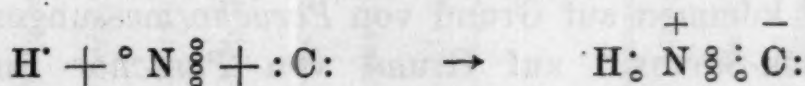
2. Die Konstitution der Isonitrile.

Zwischen den drei bisher für die Konstitution der Isonitrile angegebenen Formeln³⁴



müßte sich auf Grund des Ramanspektrums eine Entscheidung treffen lassen. Wie die Betrachtung der Fig. 5 zeigt, liegt die der NC-Schwingung entsprechende Frequenz im Gebiet der dreifachen Bindung. Dieses Ergebnis ist mit keiner der beiden klassischen Formeln I und II verträglich, sondern spricht eindeutig für das von der Oktett-Theorie geforderte Strukturbild III.

Die Anordnung der Valenzelektronen in den Isonitrilen kommt nach dieser Vorstellung so zustande, daß der Stickstoff eines seiner fünf Elektronen an den Kohlenstoff abgibt, wodurch C negativ und N positiv wird und die beiden letzteren sechs, H und N dagegen zwei Elektronen gemeinsam haben.



³³ Bezüglich der Schreibweise vgl. EPHRAIM, Chemische Valenz- und Bindungslehre.

³⁴ Vgl. LANGMUIR, Journ. Amer. Chem. Soc., bzw. G. N. LEWIS, „Valence“ 1923, S. 127.

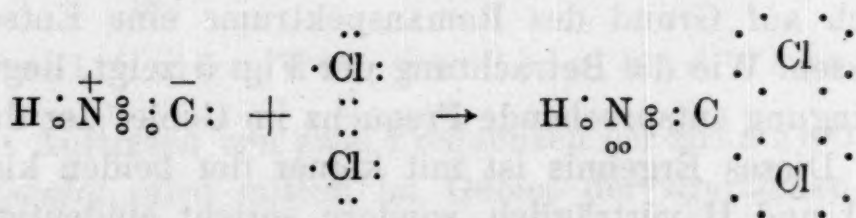
In der vereinfachten Schreibweise des Formelbildes III deutet die Pfeilspitze die Richtung des Elektronenüberganges von N zum C an.

Zu einer ganz analogen Darstellung gelangt man, wie das nachfolgende Schema zeigt, für die isomeren Nitrile.



Die Elektronenanordnung ist dabei mit der des Isonitrils identisch, nur in der Verteilung der Massen findet eine geringe Verschiebung statt. Diese große Ähnlichkeit in den beiden Formeln läßt auch die vollständige Analogie im Aufbau der in Fig. 5 dargestellten Ramanspektren isomerer Alkylzyanide verständlich erscheinen.

Auch mit dem *chemischen* Verhalten der Isonitrile steht die angegebene Formel in bester Übereinstimmung. Während nämlich N seine gesamten Valenzelektronen bereits mit C bzw. H gemeinsam hat und daher ein vollkommen beanspruchtes Oktett besitzt, verfügt C über ein Paar unbesetzter Elektronen, die noch mit anderen Atomen koordinieren können; dabei kehrt das dem N entlehnte Elektron an seinen ursprünglichen Platz zurück und der geladene Zwangszustand wird aufgehoben. Die Reaktion mit Chlor stellt sich demnach folgendermaßen dar:



Tatsächlich verlaufen auch alle Additionsreaktionen der Isonitrile (mit Cl, O, H₂S usw.) so, daß sich die Addenden an das C-Atom anlagern.

In letzter Zeit ist das Vorhandensein einer dreifachen Bindung in den Isonitrilen noch durch die Messung zweier anderer physikalischer Größen bestätigt worden. H. LINDEMANN und L. WIEGREBE³⁵ kommen auf Grund von *Parachormessungen*, HAMMIK-NEW-SIDGWICK-SUTTON³⁶ auf Grund von *Parachor-* und *Dipolbestimmungen* ebenfalls zu einer Bestätigung der Formel III.

³⁵ H. LINDEMANN und L. WIEGREBE, Ber. D. ch. G. 63, 1930, S. 1650.

³⁶ D. L. HAMMIK, R. C. NEW, N. V. SIDGWICK und L. E. SUTTON, Journ. Chem. Soc. 1930, S. 1876.

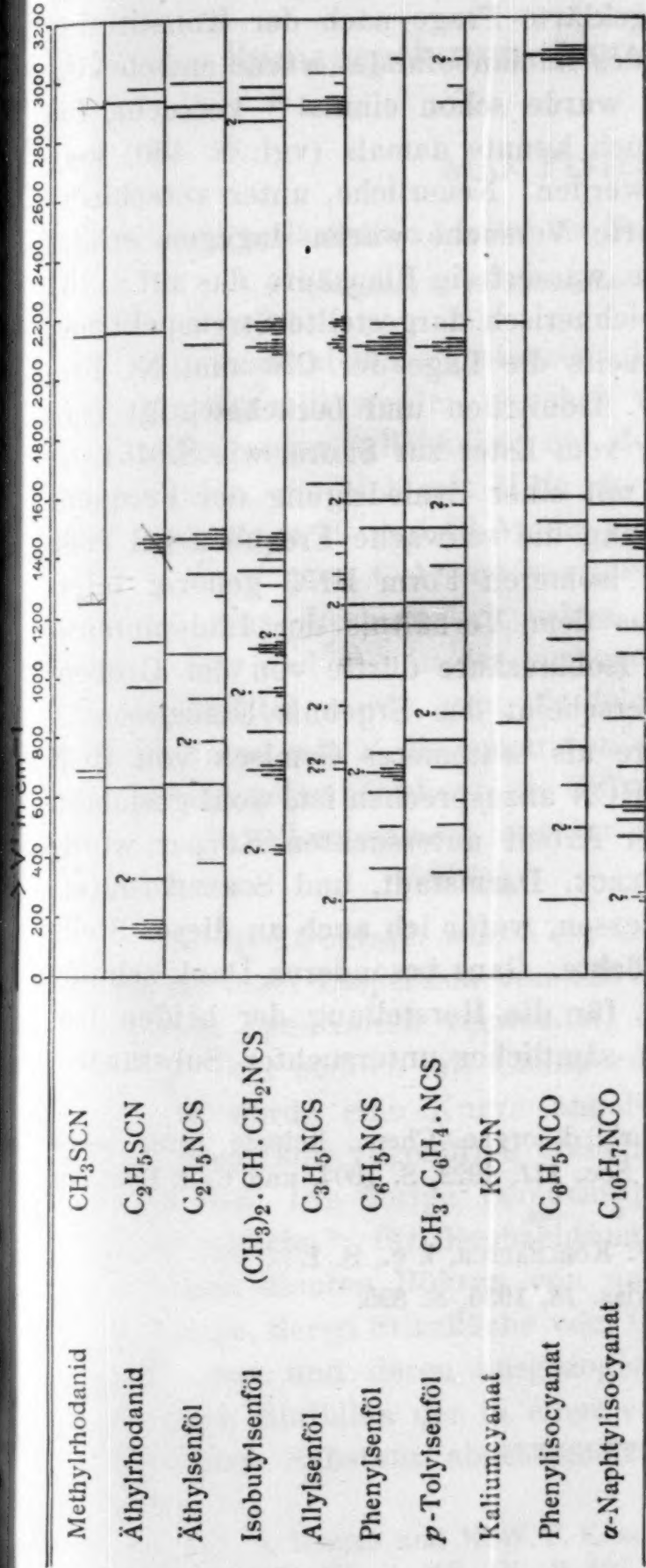


Fig. 4.

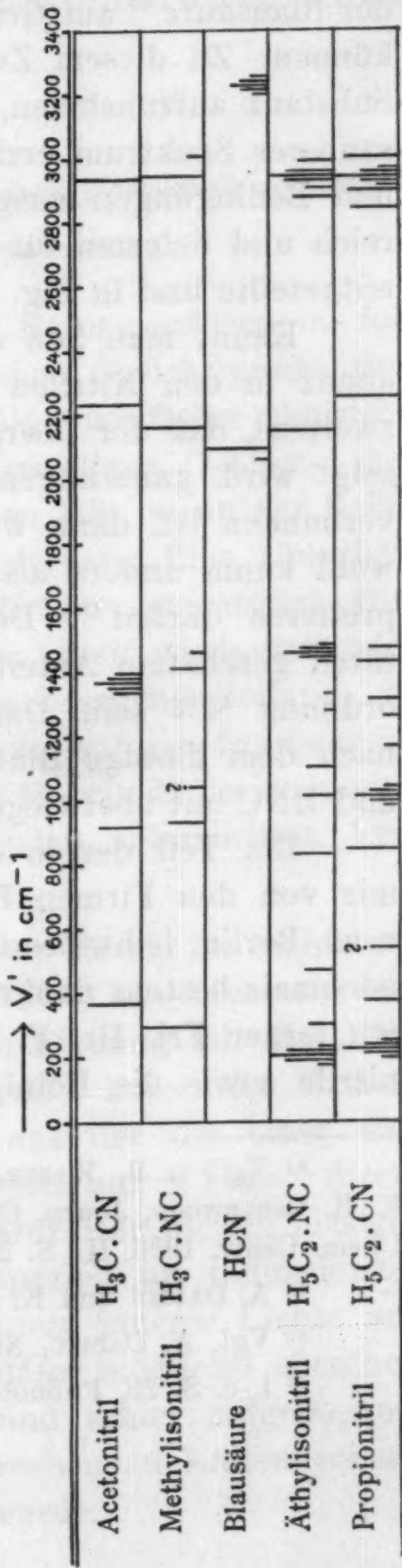


Fig. 5.

3. Die Konstitution der Blausäure.

Aller Voraussicht nach stand zu erwarten, daß man die noch immer nicht restlos geklärte Frage nach der Konstitution der Blausäure³⁷ auf Grund des Ramanbefundes würde entscheiden können. Zu diesem Zweck wurde schon einmal³⁸ versucht, die Substanz aufzunehmen, jedoch konnte damals (vgl. S. 450) kein sauberes Spektrum erzielt werden. Neuerliche, unter verschiedenen Bedingungen ausgeführte Versuche waren dagegen erfolgreich und lieferten für reine wasserfreie Blausäure das auf S. 451 mitgeteilte und in Fig. 5 zeichnerisch dargestellte Streuspektrum.

Kennt man nun einerseits die Lage der CN- und NC-Frequenz in den Nitrilen bzw. Isonitrilen und berücksichtigt man zweitens, daß der Übergang vom Ester zur Säure, wie S. 461 gezeigt wird, ganz allgemein mit einer Erniedrigung der Frequenz verbunden ist, dann wird man die schwache Frequenz bei 2062 wohl kaum anders als zur isomeren Form HNC gehörig interpretieren dürfen³⁹. Der aus dem Verhältnis der Linienintensitäten geschätzte Anteil an Isoblausäure dürfte von der Größenordnung $\frac{1}{2}\%$ sein. Damit erscheint das Ergebnis USHERWOODS⁴⁰, nach dem flüssige Blausäure als tautomeres Gemisch von HCN und HNC mit überwiegend HCN anzusprechen ist, wohl gesichert.

Ein Teil der in dieser Arbeit untersuchten Körper wurde mir von den Firmen E. MERCK, Darmstadt, und SCHERING-KAHLBAUM, Berlin, leihweise überlassen, wofür ich auch an dieser Stelle nochmals bestens danken möchte. Ganz besonderen Dank schulde ich ferner Frl. Dr. F. JELE für die Herstellung der beiden Isonitrile sowie die Reinigung sämtlicher untersuchter Substanzen.

³⁷ Vgl. z. B. KARER, Lehrb. d. organ. Chem., Leipzig 1928, sowie E. H. USHERWOOD, Journ. Chem. Soc. 121, 1922, S. 1604, und C. J. ENKLAAR, Chem. Centr. 1926, II., S. 559.

³⁸ A. DADIEU und K. W. F. KOHLRAUSCH, l. c., S. 1.

³⁹ Vgl. A. DADIEU, Naturwiss. 18, 1930, S. 895.

⁴⁰ l. c. S. 28, Fußnote 3.

Studien zum Ramaneffekt

XII. Das Ramanspektrum chlorierter Kohlenwasserstoffe

Von

MAX PESTEMER

Aus dem Physikalischen Institut der Technischen Hochschule in Graz

(Vorgelegt in der Sitzung am 20. November 1930)

Die Auswahl der Substanzen, deren Ramanspektren im folgenden mitgeteilt werden, geschah von dem Gesichtspunkt aus, die Schwingungsmöglichkeiten der Moleküle jener Reihe empirisch festzustellen, die sich mit Hilfe der vierwertigen C-Atome und der einwertigen H- und Cl-Atome aufbauen läßt, wenn der Reihe nach 1, 2, 3 usw. C-Atome verwendet werden. Eine Übersicht darüber, was diesbezüglich schon an Erfahrungsmaterial vorhanden war und was in der vorliegenden Arbeit wiederholt oder neu beobachtet wurde, gibt die folgende Zusammenstellung. In Rubrik I sind mit \times die schon von anderen Autoren bearbeiteten Substanzen gekennzeichnet, die Ziffern in Rubrik II beziehen sich auf die Tabellennummern der im folgenden untersuchten Verbindungen.

Als Spektrograph wurde ein LEISSSCHES Modell für sichtbares Licht mit einer Dispersion von 186 cm^{-1} für 1 mm Linienabstand im blauen Spektralteil verwendet; durch Eichung mit He-, Ne-, Ar-, Hg- und endlich mit Linien von bereits bekannten Ramanspektren wurde eine Kurve angelegt, aus der die einer ausgemessenen Linie zugehörige Wellenzahl sich auf $\pm 1\text{ cm}^{-1}$ direkt ablesen ließ. Die übrige Versuchsanordnung war die im hiesigen Institut übliche¹; für Beobachtungen speziell an tiefsiedenden Substanzen dienten Röhren von nur 11 mm innerer Länge und 8 cm Länge, deren Stirnfläche vom Glasbläser möglichst eben hergestellt war und deren ausgezogenes und schief aufgebogenes Ende nach Einfüllen der in einer entsprechenden Kältemischung verflüssigten Substanz abgeschmolzen wurde.

¹ Vgl. A. DADIEU und K. W. F. KOHLRAUSCH, Wiener Ber. 138, 1929: I., S. 41, II., S. 335, III., S. 419, IV., S. 607, V., S. 635, VI., S. 799; 139, 1930: VII., S. 77, IX., S. 165. Ferner Physikal. Ztschr. 30, 1929, S. 384, 31, 1930, S. 514. Chem. Ber. 63, 1930, S. 251, 1657.

Übersichtstabelle.

Name	Formel	I.	II.
1 Kohlenstoffatom:			
Methan	CH_4	×	—
Methylchlorid	CH_3Cl	×	—
Methylenchlorid	CH_2Cl_2	×	—
Chloroform	CHCl_3	×	—
Tetrachlorkohlenstoff	CCl_4	×	—
2 Kohlenstoffatome (gesättigt):			
Äthan	CH_3CH_3	×	—
Äthylchlorid	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$	×	—
1,2-Dichloräthan	$\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl}$	×	157
1,1-Dichloräthan	CHCl_2CH_3	—	158
Tetrachloräthan	$\text{CHCl}_2\text{CHCl}_2$	×	—
Pentachloräthan	$\text{CHCl}_2\text{CCl}_3$	×	159
Hexachloräthan	CCl_3CCl_3	×	—
2 Kohlenstoffatome (ungesättigt):			
Äthylen	$\text{CH}_2:\text{CH}_2$	×	—
1-Chloräthylen	$\text{CH}_2:\text{CHCl}$	—	160
Cis-1,2-Dichloräthylen	$\text{H}\text{>C}=\text{C}\text{<H}$ $\text{Cl}\text{>}\text{Cl}$	×	161
Trans-1,2-Dichloräthylen	$\text{H}\text{>C}=\text{C}\text{<Cl}$ $\text{Cl}\text{>}\text{H}$	×	162
Trichloräthylen	$\text{CCl}_2:\text{CHCl}$	×	—
Tetrachloräthylen	$\text{CCl}_2:\text{CCl}_2$	×	—
3 Kohlenstoffatome (gesättigt):			
Propan	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$	×	—
1-Chlorpropan	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$	×	163
2-Chlorpropan	$\text{CH}_3\text{CHClCH}_3$	×	164
2,2-Dichlorpropan	$\text{CH}_3\text{CCl}_2\text{CH}_3$	—	165
1,1-Dichlorpropan	$\text{CHCl}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	—	166
1,2-Dichlorpropan	$\text{CH}_3\text{CHClCH}_2\text{Cl}$	—	167
1,3-Dichlorpropan	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$	—	168
(drei- und mehrfach substituierte fehlen)			
3 Kohlenstoffatome (ungesättigt):			
1-Chlorpropylen	$\text{CHCl}:\text{CHCH}_3$	—	169
2-Chlorpropylen	$\text{CH}_2:\text{CClCH}_3$	—	170
3-Chlorpropylen	$\text{CH}_2:\text{CHCH}_2\text{Cl}$	×	171
(mehrfach substituierte fehlen)			
4 Kohlenstoffatome			
Isobutylchlorid	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{Cl}$	×	—
Tertiäres Butylchlorid	$(\text{CH}_3)_3\text{CCl}$	×	—
(Derivate höherer Kohlenwasserstoffe fehlen)			

Tabelle 157.
1, 2 - Dichloräthan.

ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung
25456	0 d.	<i>k</i> +751	23696	$\frac{3}{4}$ d.	<i>e</i> +758	22197	6	<i>e</i> -741
25363	$\frac{1}{2}$ d.	<i>k</i> +658	23649	$\frac{1}{2}$	<i>f</i> +654	22057	1	<i>e</i> -881 [<i>f</i>]
25012	2	<i>k</i> +307	23594	1	<i>e</i> +656	21999	2	<i>e</i> -939
24977	$\frac{1}{2}$ d.	<i>k</i> +272	23562	1 d.	<i>i</i> -954	21903	1 d.	?
24878	$\frac{1}{2}$ d.	?	23496	1 d.	?	21751	5	<i>k</i> -2954
24834	2 d.	Hg, <i>m</i> -758	23404	2	<i>k</i> -1301	21707	2 d.	<i>k</i> -2998
24435	5	<i>q</i> -2953 [<i>k</i>]	23358	$\frac{1}{2}$	<i>e</i> +420	21647	2	<i>e</i> -1291
24395	5 d.	<i>q</i> -2993 [<i>k, p</i>]	23273	2 d.	<i>k</i> -1432	21565	2	<i>i</i> -2951
24291	3 d.	<i>k</i> -414 [<i>o</i>]	23245	2 d.	<i>e</i> +307	21515	3 d.	<i>e</i> -1423
24217	1	<i>i</i> -299	23209	$\frac{1}{2}$	<i>i</i> -1307 [<i>e</i>]	19985	3	<i>e</i> -2953
24101	$\frac{1}{2}$	<i>i</i> -415	22676	$\frac{1}{2}$	<i>e</i> -262	19943	2 d.	<i>e</i> -2995
24051	4	<i>k</i> -654°	22636	4	<i>e</i> -302 [<i>g</i>]	18007	3	Hg, <i>c</i> -301
24027	2 d.	<i>k</i> -678	22531	2	<i>e</i> -407	17905	2 d.	<i>c</i> -403
23951	5	<i>k</i> -754	22339	1	<i>e</i> -599 [<i>f</i>]	17648	3	<i>c</i> -660
23864	1	<i>i</i> -652	22287	5 d.	<i>e</i> -651 [<i>g</i>]	17615	3	Hg, <i>c</i> -693
23824	$\frac{3}{4}$	<i>k</i> -881	22257	2 d.	<i>e</i> -681 [<i>f</i>]	17557	3	<i>c</i> -751
23755	3 d.	<i>k</i> -950 [<i>i</i>]						

ν *267 ($\frac{1}{2}$), *302 (2), *414 (2), *655 (4), 679 (3), *749 (6), (881) ($\frac{3}{4}$), 946 (2), 1296 (2), 1428 (3), 2954 (5), 2997 (2).

Tabelle 158.
1, 1 - Dichloräthan.

ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung
24991	$\frac{1}{2}$ d.	<i>k</i> +286	23615	$\frac{1}{2}$	<i>k</i> -1090 [<i>e</i>]	21965	2 d.	<i>e</i> -973
24456	6	<i>q</i> -2932	23580	$\frac{3}{4}$	<i>e</i> +642	21889	$\frac{1}{2}$ d.	<i>e</i> -1045
24424	3 d.	<i>p</i> -2929 [<i>k</i>]	23476	0 d.	<i>i</i> -1040	21848	1 d.	<i>e</i> -1090
24403	5	<i>q</i> -2985	23434	$\frac{1}{2}$ d.	<i>k</i> -1271	21774	5	<i>k</i> -2931
24362	3 d.	<i>o</i> -2931 [<i>p</i>]	23350	$\frac{3}{4}$ d.	<i>k</i> -1355 [<i>e</i>]	21720	5 d.	<i>k</i> -2985 [<i>e</i>]
24302	4 d.	<i>q</i> -3086 [<i>o</i>]	23261	2 d.	<i>k</i> -1444	21667	1 d.	<i>e</i> -1271
24249	$\frac{1}{2}$	<i>i</i> -267	23217	2	<i>e</i> +279	21634	$\frac{1}{4}$ d.	<i>k</i> -3071
24115	$\frac{1}{2}$ d.	<i>i</i> -401	22661	4	<i>e</i> -277	21587	1 d.	<i>e</i> -1351 [<i>i</i>]
24062	5	<i>k</i> -643	22614	2 d.	<i>m</i> -2978 [<i>g</i> °]	21506	2 d.	<i>e</i> -1432
24018	3 d.	<i>k</i> -687	22534	3	<i>e</i> -404	20015	1 d.	<i>e</i> -2923 [<i>f</i>]
23875	2 d.	<i>i</i> -641	22399	$\frac{1}{2}$ d.	<i>g</i> -640	19957	1 d.	<i>e</i> -2981 [<i>g</i>]
23825	1 d.	<i>i</i> -691	22357	1 d.	<i>f</i> -638	18039	3	<i>c</i> -269
23779	0?	?	22297	6	<i>e</i> -641	17914	2	<i>c</i> -394
23723	1	<i>k</i> -982	22253	4 d.	<i>e</i> -685	17678	3	<i>c</i> -630
23654	0 d.	<i>k</i> -1051						

ν *276 (4), 400 (3), *642 (6), *687 (4 d.), 978 (2), 1050 ($\frac{1}{2}$ d.), 1090 (1), (1229) (0), 1271 (1), 1353 ($\frac{3}{4}$ d.), 1438 (2 d.), 2929 (6), 2985 (5), (3071) ($\frac{1}{4}$).

1, 2 - Dichloräthan (Äthylenchlorid) (Tabelle 157).

Herstellung: Das käufliche Äthylenchlorid (Kahlbaum) wurde rektifiziert.

Aufnahmebedingungen: Spalt 0.05 mm; Stirnfläche der Beobachtungsröhre mit einer Sammellinse auf den Spektrographenspalt abgebildet; Expositionszeit 14 Stunden.

$n = 49$ (3), (d. h. das Spektrum zeigt 49 verschobene Linien, von denen drei unzugeordnet blieben).

Ein * vor der Ramanfrequenz ν' in den Tabellen bedeutet, daß diese auch blauverschoben auftritt.

1, 1 - Dichloräthan (Äthylenchlorid) (Tabelle 158).

Herstellung: Durch Chlorieren von Azetaldehyd mit Phosphorpentachlorid (BEILSTEIN, Handb. der organ. Chemie, I, 83; LIEBIGS Annalen der Chemie, 105, 323).

Aufnahmebedingungen: Wie bei 1, 2-Dichloräthan.

$n = 43$ (1).

Tabelle 159.
Pentachloräthan.

ν'	<i>I</i>	Zuordnung	ν'	<i>I</i>	Zuordnung	ν'	<i>I</i>	Zuordnung
25114	$\frac{1}{2}$	$k+409$	23980	1	$k-725$	22608	4	$e-330$
25067	0	?	23935	1	$i-581$	22587	1	$f-408$
25038	1	$k+333$	23904	1	$k-801$	22533	5	$e-405$
24988	0 d.	$k+283$	23886	2	$k-819$	22358	3	$e-580$
24948	1	$k+243$	23865	3	$k-840$	22213	1	$e-725$
24907	1	$k+202$	23879	1 d.	$k-1026$	22177	0 d.	$f-818$
24881	1 d.	$k+176$	23514	0	$e+576$	22113	4 b.	$e-825$
24776	2 d.	$m-816$	23492	$\frac{1}{2}$	$i-1024$	21922	1 d.	$e-1016$
24481	2	$k-224$	23447	$\frac{1}{2}$	$g+408$	21727	3	$k-2978$
24469	2	$k-236$	23399	0 d.	$f+404$	21537	0 d.	$i-2979$
24430	$\frac{1}{2}$ d.	$k-275$	23342	3	$e+404$	19957	1	$e-2981$
24407	3	$q-2981$	23266	3	$e+328$	18138	$\frac{1}{2}$	$c-170$
24382	3	$k-323$ [<i>p</i>]	23222	1 d.	$e+284$	18076	1	$c-232$
24303	5	$k-402$ [<i>o</i>]	23174	5	$e+236$	17982	1	$c-326$
24277	0	$i-239$	23114	2 d.	$e+176$	17906	2	$c-402$
24187	1	$i-329$	22759	3 d.	$e-179$ [<i>f</i>]	17734	1	$c-574$ [<i>b</i>]
24121	3	$k-584$ [<i>i</i>]	22703	3 b.	$e-235$ [<i>g</i>]	17667	0	$a+402$
24057	$\frac{1}{2}$ d.	$h-278$	22659	2 d.	$e-279$ [<i>f</i>]	17490	1 d.	$c-818$

ν' *174 (3), *224 (2), *236 (2), *281 (1 d.), *329 (4), *405 (5), *579 (3),
725 (1), 801 (1), 819 (2), 840 (3), 1022 (1 d.), 2980 (3).

Pentachloräthan (Tabelle 159).

Das „Kahlbaum“-Präparat wurde rektifiziert. Spalt 0.04 mm, Expositionszeit 4 Stunden.

$$n = 54 \text{ (1).}$$

1-Chloräthylen (Vinylchlorid) (Tabelle 160).

Herstellung: Durch Zersetzen von 1,2-Dichloräthan mit Natriumhydroxyd (BEILSTEIN I, 186; Annalen 14, 30; Chem. Zentralblatt 1923, IV, 606).

Aufnahmebedingungen: Da die Substanz im ultravioletten Licht zu Kauprenchlorid polymerisiert, wurde das blauviolette Hg-Licht durch eine Chinosollösung weggefiltert, so daß nur die Hg-Linien *g*, *f*, *e*, *c* als Erregerlinien in Betracht kamen. Spalt 0.05 mm, Belichtungszeit 100 Minuten. Die Exposition mußte wegen Trübung vorzeitig abgebrochen werden.

Ergebnis: Die Aufnahme ist unterexponiert, konnte aber mangels weiterer Substanz nicht wiederholt werden.

$$n = 15 \text{ (0).}$$

Tabelle 160.
1-Chloräthylen.

ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung
22541	2	<i>e</i> —397	21878	0 ?	<i>e</i> —1060	21393	0 ?	<i>f</i> —1602
22411	0	<i>e</i> —527	21833	$\frac{1}{4}$	<i>e</i> —1100	21337	2	<i>e</i> —1601
22315	0 b.	<i>e</i> —623	21752	0	<i>e</i> —1186	17913	1	<i>c</i> —395
22229	1 d.	<i>e</i> —709	21667	1	<i>e</i> —1271	17787	0	<i>c</i> —521
22035	0 ?	<i>e</i> —903	21583	1 b.	<i>e</i> —1355	17703	0 d.	<i>c</i> —605

$$\nu' \quad 396 \text{ (2), } 524 \text{ (0), } 614 \text{ (0 b.), } (709) \text{ (1), } (903) \text{ (0), } (1060) \text{ (0), } (1100) \text{ (}\frac{1}{4}\text{), } (1186) \text{ (0), } (1271) \text{ (1), } (1355) \text{ (1 b.), } 1602 \text{ (2).}$$

cis- und trans-Dichloräthylen (Tabelle 161 und 162).

Herstellung: Im käuflichen Dichloräthylengemisch (Kahlbaum) stellt sich laut Literaturangabe (BEILSTEIN I, S. 187, und Ergänzungsband) bei Stehen am Sonnenlicht mit 1 bis 2% Brom ein Gleichgewicht von 20% trans- und 80% cis-Form ein. Eben-dieselbe Zusammensetzung konnte durch dreistündiges Bestrahlen mit intensivem Hg-Licht bei gleichem Br-Zusatz erreicht werden.

Aufnahmebedingungen: Spalt 0.04 mm; Expositionszeit 4 Stunden.

Ergebnis: Die verschobenen Linien erscheinen bei beiden Substanzen deutlich in den fast untergrundfreien Spektren.

cis $n = 36$ (1); trans $n = 36$ (3).

Tabelle 163.

1-Chlorpropan.

ν'	I	Zuordnung	ν'	I	Zuordnung	ν'	I	Zuordnung
24480	4 d.	$p-2837$	23453	0	?	21918	3	$e-1020$
24455	5 d.	$q-2933$	23416	0 d.	$k-1289 [i]$	21837	5 d.	$k-2868 [e]$
24432	6 d.	$p-2921 [o]$	23367	0 d.	$k-1338$	21767	7 b.	$k-2938 [g]$
24392	4 d.	$o-2901$	23285	4 d.	$k-1420$	21653	1 d.	$e-1285 [i]$
24292	2 d.	$k-413$	22798	3 d.	Hg	21598	1 d.	$e-1340$
24150	1	Hg, $i-366$	22647	2 d.	$m-2945$	21568	1 d.	$i-2948$
24048	5	$k-657$	22577	4	$e-361 [f]$	21504	5 d.	$e-1434$
23980	3 d.	$k-725$	22518	1	$e-420$	20073	2 d.	$e-2866$
23919	2½	$k-786$	22350	1	$f-645$	20000	3 b.	$e-2938$
23858	2 b.	$k-847 [i]$	22295	6	$e-643$	17947	1	$c-361$
23794	1 b.	$i-722$	22216	4	$e-722$	17886	0	$c-422$
23728	0 d.	$i-788$	22153	2	$e-785$	17796	0 ?	?
23674	3	$k-1031$	22088	2	$e-850$	17658	2 d.	$c-650$
23600	0 d.	$k-1105$	22045	2	$e-893$	17518	0 d.	$c-790$
23493	0	$i-1023$	21972	1 d.	$f-1023$			

ν' 362 (4), 418 (2), 649 (6), 723 (4), 787 (2), 849 (2), (893) (2), 1024 (3), (1105) (0), (1287) (1), 1339 (1), 1432 (5), 2867 (4), 2942 (6).

1-Chlorpropan (*n*-Propylchlorid) (Tabelle 163).

Das käufliche Propylchlorid (Kahlbaum) wurde rektifiziert. Spalt 0.05 mm, Expositionszeit 4 Stunden.

Die verschobenen Linien sind etwas diffus. Die Linien $\nu' = 24480$ bis 24292 cm^{-1} sind, da sie fast vollständig in ein schwarzes Kontinuum übergehen, ungenau meßbar und werden zur Mittelwertbildung nicht herangezogen. $n = 44$ (2).

2-Chlorpropan (Isopropylchlorid) (Tabelle 164).

Das käufliche Isopropylchlorid (Kahlbaum) wurde rektifiziert. Spalt 0.05 mm, Expositionszeit 4 Stunden.

Die Linien $\nu_1 = 24479$ bis 24295 cm^{-1} gehen stark ineinander über und werden zur Mittelwertbildung nicht herangezogen.
 $n = 44$ (1).

Tabelle 164.
 2-Chlorpropan.

ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung
25324	$\frac{1}{2}$ d.	<i>k</i> +619	23574	$\frac{1}{2}$ d.	?	21785	5 b.	<i>k</i> −2920 [<i>e</i>]
25134	$\frac{1}{4}$ d.	<i>k</i> +429	23552	1 d.	<i>k</i> −1153 [<i>e</i>]	21732	4 d.	<i>k</i> −2973
25051	$\frac{1}{4}$ d.	<i>k</i> −346	23451	2 d.	<i>k</i> −1254 [<i>i</i>]	21694	1 d.	<i>e</i> −1244
24479	4 d.	<i>p</i> −2874	23377	1 d.	<i>k</i> −1328 [<i>e</i>]	21656	0	<i>i</i> −2860
24456	4 d.	<i>q</i> −2932	23265	3 d.	<i>k</i> −1440 [<i>e</i>]	21606	1 d.	<i>i</i> −2910 [<i>e</i>]
24423	4 b.	<i>q</i> −2965 [<i>o, p</i>]	22603	$2\frac{1}{2}$	<i>e</i> −335	21549	0 d.	<i>i</i> −2967
24372	4 d.	<i>k</i> −333 [<i>o, p</i>]	22517	2	<i>e</i> −421	21501	4	<i>e</i> −1437
24295	2 d.	<i>o</i> −2998	22434	0	<i>g</i> −605	20075	$\frac{3}{4}$ d.	<i>e</i> −2863 [<i>f, g</i>]
24284	1 d.	<i>k</i> −421	22390	$\frac{1}{2}$ d.	<i>f</i> −605	20017	2 d.	<i>e</i> −2921
24218	0 d.	<i>k</i> −487	22330	5	<i>e</i> −608	19967	1 d.	<i>e</i> −2971
24179	$\frac{1}{2}$ d.	<i>i</i> −337	22057	2	<i>e</i> −881	17974	2 d.	<i>c</i> −334
24092	5	<i>k</i> −613	21986	$\frac{1}{2}$ d.	<i>g</i> −1053	17880	1 d.	<i>c</i> −428
23902	2 d.	<i>i</i> −614	21943	0	<i>f</i> −1052	17820	0	<i>c</i> −488
23820	2 d.	<i>k</i> −885	21886	1 d.	<i>e</i> −1052 [<i>g</i>]	17697	3 d.	<i>c</i> −611
23643	2 d.	<i>k</i> −1062	21845	2 d.	<i>k</i> −2860 [<i>f</i>]			

ν *338 (3), *425 (2), 487 (0), *611 (5), 883 (2), 1055 (2), (1153) (1), 1249 (1), (1328) (1), 1438 (4), (2862) (2), 2921 (5 d.), 2972 (4 d.).

2, 2 - Dichlorpropan (Chlorazetol) (Tabelle 165).

Herstellung: Durch Chlorieren von Azeton mit Phosphor-pentachlorid (BEILSTEIN I, S. 105; Annalen 134, S. 263; 142, S. 315).

Aufnahmebedingungen: Spalt 0.05 mm. Stirnfläche der Beobachtungsröhre auf den Spektrographenspalt abgebildet. Expositionszeit 9 Stunden.

$n = 36$ (0).

1, 1 - Dichlorpropan (Propylidenchlorid) (Tabelle 166).

Herstellung: Durch Chlorieren von Propylaldehyd mit Phosphor-pentachlorid (BEILSTEIN I, S. 105; Ann. chim. phys. [5] 14, S. 458).

Aufnahmebedingungen: Spalt 0.05 mm; Expositionszeit 4 Stunden.

$n = 54$ (0).

Tabelle 165.

2, 2-Dichlorpropan.

ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung
24455	6 d.	<i>q</i> —2933 [<i>k</i>]	23266	$\frac{3}{4}$ d.	<i>k</i> —1439	21832	2 d.	<i>e</i> —1106 [<i>f</i>]
24420	4 d.	<i>q</i> —2968 [<i>p, k</i>]	23187	1 d.	Hg, <i>e</i> +249	21773	6 d.	<i>k</i> —2932 [<i>e</i>]
24382	4 d.	<i>p</i> —2971	22783	1 d.	<i>g</i> —256	21714	4 b.	<i>k</i> —2991
24360	4 d.	<i>o</i> —2993	22679	4 d.	<i>e</i> —259 [<i>g</i>]	21657	$\frac{1}{2}$ d.	<i>k</i> —3048
24305	3 d.	<i>p</i> —3048 [<i>o</i>]	22650	2 d.	<i>e</i> —288 [<i>f</i>]	21587	1 d.	<i>i</i> —2929
24051	2 d.	<i>k</i> —654	22572	4 d.	<i>e</i> —366	21502	2 d.	<i>e</i> —1436
23959	1 d.	<i>i</i> —557	22437	$\frac{1}{4}$ d.	<i>f</i> —558	20014	1 d.	<i>e</i> —2924 [<i>f</i>]
23786	$\frac{1}{2}$ d.	<i>k</i> —919	22379	6 d.	<i>e</i> —559 [<i>g</i>]	19957	$\frac{1}{2}$ d.	<i>e</i> —2981
23592	1 d.	<i>k</i> —1113 [<i>i, e</i>]	22284	4 d.	<i>c</i> —654	18058	2 d.	<i>c</i> —250
23551	$\frac{3}{4}$ d.	<i>k</i> —1154	22029	2 d.	<i>e</i> —909	17953	2 d.	<i>c</i> —355
23495	$\frac{3}{4}$ d.	<i>i</i> —1021	21975	1 d.	<i>e</i> —963	17761	2 d.	<i>c</i> —547
23306	$\frac{1}{2}$ d.	<i>e</i> +368 [<i>h</i>]	21936	$\frac{3}{4}$ d.	<i>g</i> —1103	17668	1 d.	<i>c</i> —640

ν *253 (4), (287) (2), *356 (4), *555 (6), *650 (5), 914 (2), (963) (1), 1110 (1), (1159) (1), 1438 (2), 2931 (5), 2981 (4 b.), (3048) ($\frac{1}{2}$).

Tabelle 166.

1, 1-Dichlorpropan.

ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung
24990	1 d.	<i>k</i> —285	23629	$2\frac{1}{2}$	<i>k</i> —1076	22192	4	<i>e</i> —746 [<i>f</i>]
24939	$\frac{1}{4}$ d.	<i>m</i> —653	23590	1 d.	<i>k</i> —1115	22130	3	<i>e</i> —808
24898	$\frac{1}{4}$ d.	<i>m</i> —694	23483	2 d.	<i>i</i> —1033	22043	1 b.	<i>e</i> —895
24846	$\frac{3}{4}$ d.	Hg, <i>m</i> —746	23431	$\frac{3}{4}$ d.	<i>k</i> —1284	21962	1	<i>f</i> —1033
24451	5 b.	<i>q</i> —2937	23366	$\frac{3}{4}$ d.	<i>k</i> —1339	21911	2	<i>e</i> —1027
24414	5 b.	<i>q</i> —2974 [<i>k, p</i>]	23325	$2\frac{1}{2}$ d.	<i>e</i> +387	21867	$1\frac{1}{2}$ d.	<i>e</i> —1071
24248	1 d.	<i>i</i> —268	23274	2 d.	<i>k</i> —1431	21824	2 d.	<i>e</i> —1114
24181	$2\frac{1}{2}$	<i>k</i> —524	23212	2 d.	<i>e</i> +274	21770	6	<i>k</i> —2935
24132	1 d.	<i>i</i> —384	22716	2 d.	<i>f</i> —279	21722	5	<i>k</i> —2983 [<i>f</i>]
24058	4	<i>k</i> —647	22660	4 b.	<i>e</i> —278	21655	$1\frac{1}{2}$ d.	<i>e</i> —1283 [<i>f</i>]
24015	3	<i>k</i> —690	22613	1 d.	<i>f</i> —382	21588	2 d.	<i>e</i> —1350 [<i>i</i>]
23963	4	<i>k</i> —742	22554	5 b.	<i>e</i> —384	21493	$2\frac{1}{2}$ d.	<i>e</i> —1445
23897	2	<i>k</i> —808	22472	$\frac{1}{4}$	<i>f</i> —523	20062	1 d.	<i>f</i> —2933 [<i>g</i>]
23867	$\frac{3}{4}$	<i>i</i> —649	22424	3	<i>e</i> —514	20006	3 d.	<i>e</i> —2932 [<i>f</i>]
23826	$1\frac{1}{2}$ d.	<i>i</i> —690	22392	0	<i>g</i> —647	19957	2 d.	<i>e</i> —2981
23768	$\frac{1}{2}$	<i>i</i> —748	22344	$\frac{1}{2}$	<i>f</i> —651 [<i>g</i>]	17924	3 d.	<i>c</i> —384
23704	$\frac{1}{2}$	<i>i</i> —812	22292	4	<i>e</i> —646 [<i>g</i>]	17845	1 d.	<i>b</i> +517
23672	3 d.	<i>k</i> —1033	22252	$3\frac{1}{2}$	<i>e</i> —686 [<i>f</i>]	17804	1 d.	<i>c</i> —504

ν 277 (4), *383 (5 b.), *516 (3), 648 (4), 691 (3), 745 (4), 809 (3), (895) (1 b.), 1032 (3), 1074 (2), 1114 (2), 1284 (1), (1339) (1), 1438 (2 d.), 2936 (6), 2976 (5).

1,2-Dichlorpropan (Propylenchlorid) (Tabelle 167).

Herstellung: Durch Chlorieren von Propylchlorid mit Antimonpentachlorid (BEILSTEIN I, S. 105; J. prakt. Chem. [2] 46, S. 175).

Aufnahmebedingungen: Spalt 0.04 mm; Expositionszeit 4 Stunden.

$$n = 62 \text{ (5)}.$$

Tabelle 167.

1, 2-Dichlorpropan.

ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung
24462	3	<i>q</i> —2926	23360	$\frac{1}{2}$	<i>k</i> —1345 [<i>e</i>]	21716	3 d.	<i>k</i> —2989 [<i>f</i>]
24427	4 b.	<i>q</i> —2961 [<i>k, p</i>]	23276	$\frac{3}{4}$ d.	<i>k</i> —1429	21664	$\frac{1}{2}$ d.	<i>e</i> —1274
24398	3	<i>q</i> —2990 [<i>p</i>]	23256	$\frac{3}{4}$ d.	<i>k</i> —1449	21633	0 ?	?
24292	2 d.	<i>k</i> —413 [<i>o</i>]	23224	$\frac{3}{4}$ d.	<i>e</i> +286	21593	$\frac{1}{4}$ d.	<i>i</i> —2923 [<i>e</i>]
24237	0 d.	<i>k</i> —468 [<i>i</i>]	22654	2	<i>e</i> —284	21560	1 d.	<i>i</i> —2956 [<i>f</i>]
24174	0	<i>k</i> —531	22583	2 d.	<i>e</i> —355 [<i>f</i>]	21499	2 b.	<i>e</i> —1439
24084	2 d.	<i>k</i> —621	22524	2	<i>e</i> —414 [<i>f</i>]	21433	0 ?	?
24034	$1\frac{1}{2}$ d.	<i>k</i> —671	22470	$\frac{1}{4}$ d.	<i>e</i> —468 [<i>f</i>]	21392	0 ?	?
23966	4	<i>k</i> —739	22414	$\frac{1}{2}$ d.	<i>e</i> —524 [<i>g</i>]	20126	0 ?	<i>g</i> —2913
23917	0 ?	?	22379	$\frac{1}{4}$	<i>f</i> —616	20077	$\frac{3}{4}$	<i>f</i> —2918 [<i>g</i>]
23894	0	<i>k</i> —811 [<i>i</i>]	22317	3	<i>e</i> —621	19998	2 b.	<i>e</i> —2940 [<i>f</i>]
23836	0	<i>k</i> —869	22269	2 d.	<i>e</i> —671	19950	1	<i>e</i> —2988
23787	$\frac{1}{4}$	<i>k</i> —918 [<i>i</i>]	22202	5	<i>e</i> —736	19748	0 ?	?
23767	$\frac{3}{4}$	<i>i</i> —749	22127	$\frac{1}{4}$ d.	<i>e</i> —811 [<i>f</i>]	18024	2	Hg, <i>c</i> —284
23737	0 ?	<i>k</i> —968	22076	$\frac{1}{2}$ d.	<i>e</i> —862	17957	1	<i>c</i> —351
23688	0 d.	<i>k</i> —1017 [<i>e</i>]	22030	$\frac{1}{2}$	<i>e</i> —908	17886	1	<i>c</i> —422
23633	$\frac{1}{2}$ d.	<i>k</i> —1072	21972	0	<i>e</i> —966	17848	0 ?	<i>c</i> —460
23593	0 d.	<i>k</i> —1112	21925	1 d.	<i>e</i> —1013	17784	$\frac{1}{2}$	<i>c</i> —524
23506	0	<i>i</i> —1010	21867	$\frac{1}{2}$ d.	<i>e</i> —1071	17697	$\frac{3}{4}$	<i>c</i> —611
23468	0	<i>e</i> +530	21822	1 d.	<i>e</i> —1116	17568	1	<i>c</i> —740
23426	$1\frac{1}{2}$	<i>k</i> —1279	21763	5 b.	<i>k</i> —2942			

ν *285 (2), 353 (2), 418 (2), 464 (0), 527 (1), 617 (3), 671 (2), 738 (5), (811) (0), 866 (0), 913 (1), 967 (0), 1014 (1), 1072 (1 d.), 1114 (1 d.), 1277 (1), (1345) (0), 1429 (2), 1449 (2), 2920 (5), 2959 (5), 2989 (3).

1,3-Dichlorpropan (Trimethylenchlorid) (Tabelle 168).

Herstellung: Durch Umsetzen von Trimethylenbromid mit Quecksilberchlorid im Überschuß (BEILSTEIN I, S. 105; Ann. chim. phys. [5] 14, S. 460).

Aufnahmebedingungen: Spalt 0.03 mm; Expositionszeit 10 Stunden.

Ergebnis: Infolge eines auftretenden diffusen Untergrundes, der auch bei mehrmaliger Reinigung der Substanz nicht verschwand, treten die verschobenen Linien nur verhältnismäßig schwach hervor; daher die geringe Intensität der Ramanfrequenzen.

$$n = 53 \text{ (5).}$$

Tabelle 168.

1, 3-Dichlorpropan.

ν_1	I	Zuordnung	ν_1	I	Zuordnung	ν_1	I	Zuordnung
24894	0?	?	23421	0	<i>i</i> —1095	21988	0	<i>e</i> —950
24474	1 d.	<i>q</i> —2914	23370	0	<i>k</i> —1335 [<i>e</i>]	21884	0 d.	?
24429	3 d.	<i>q</i> —2959 [<i>p, k</i>]	23272	$\frac{1}{2}$ d.	<i>k</i> —1433	21848	0 d.	<i>e</i> —1090
24391	2 d.	<i>q</i> —2997 [<i>p</i>]	22766	?	<i>g</i> —273	21787	2 d.	<i>k</i> —2918
24283	$\frac{3}{4}$	<i>k</i> —422	22717	0 d.	<i>f</i> —278	21748	3	<i>k</i> —2957
24144	$\frac{3}{4}$	Hg, <i>k</i> —561	22667	0	<i>e</i> —271	21700	1 d.	<i>k</i> —3005
24051	1 d.	<i>k</i> —654	22589	0 d.	<i>f</i> —406	21667	0 d.	<i>e</i> —1271
24028	2	<i>k</i> —677	22511	0 d.	<i>e</i> —427	21604	$\frac{1}{2}$ d.	<i>i</i> —2912 [<i>e</i>]
23982	$\frac{3}{4}$	<i>k</i> —723	22472	$\frac{1}{2}$ d.	<i>g</i> —567	21558	$\frac{1}{2}$ d.	<i>i</i> —2958 [<i>f</i>]
23932	0 d.	?	22423	0	<i>f</i> —572	21504	1 d.	<i>e</i> —1434
24892	0	<i>k</i> —813	22372	1 d.	<i>e</i> —566	21377	0?	?
23844	$\frac{1}{2}$ d.	<i>k</i> —861	22290	$\frac{1}{2}$ d.	<i>e</i> —658	20122	0?	<i>g</i> —2917
23756	0	<i>k</i> —949	22264	2	<i>e</i> —674	20073	0?	<i>f</i> —2922 [<i>g</i>]
23672	0?	<i>e</i> +734	22216	1 d.	<i>e</i> —722	20032	0	<i>e</i> —2906 [<i>f</i>]
23619	0?	<i>k</i> —1086 [<i>e</i>]	22135	0 d.	<i>e</i> —803 [<i>f</i>]	19980	0 d.	<i>e</i> —2958
23584	0	<i>e</i> +646	22080	$\frac{1}{2}$ d.	<i>e</i> —858	19921	0	<i>e</i> —3017
23494	0?	<i>e</i> +556	22039	0	<i>f</i> —956	17442	0?	<i>c</i> —866
23448	$\frac{1}{4}$ d.	<i>k</i> —1257	22014	0?	?			

ν' 274 (0), 425 (1), *566 (1 d.), *654 (1), 676 (2), 723 (1), (813) (0), 861 (1), 952 (0), 1090 (0), 1264 (0 d.), (1335) (0), 1434 (1 d.), 2913 (2), 2959 (3), 3011 (1).

1-Chlorpropylen (Tabelle 169).

Herstellung: Durch Zersetzen von 1, 1-Dichlorpropan mit Kaliumhydroxyd (BEILSTEIN I, S. 198; Ann. chim. phys. [5] 14, S. 462).

Aufnahmebedingungen: Spalt 0.04 mm; Expositionszeit 4 Stunden.

$$n = 58 \text{ (1).}$$

Tabelle 169.

1-Chlorpropylen.

ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung
24467	4	<i>q</i> —2921	23395	0	<i>k</i> —1310	21851	1 d.	<i>k</i> —2854
24436	3	<i>p</i> —2917	23362	$\frac{1}{4}$	<i>k</i> —1343 [<i>e</i>]	21790	4	<i>k</i> —2915
24412	1 d.	<i>q</i> —2976 [<i>k</i>]	23327	$\frac{1}{2}$ d.	<i>k</i> —1378	21732	1 d.	<i>k</i> —2972 [<i>g</i>]
24372	1 d.	<i>p</i> —2981 [<i>o</i>]	23263	1 d.	<i>k</i> —1442	21681	2	<i>e</i> —1257 [<i>f</i>]
24322	1 d.	<i>o</i> —2972	23229	0	<i>i</i> —1297	21652	2	<i>e</i> —1286 [<i>f</i>]
24302	1 d.	<i>q</i> —3086	23178	3	Hg, <i>i</i> —1338	21626	$\frac{1}{4}$	<i>k</i> —3079 [<i>e</i>]
24284	1 d.	<i>k</i> —421 [<i>i</i>]	22712	$\frac{1}{2}$ d.	<i>e</i> —226 [<i>f</i>]	21603	$\frac{1}{4}$	<i>i</i> —2913 [<i>e</i>]
24259	1 d.	<i>p</i> —3094	22665	0	<i>e</i> —273	21567	$\frac{3}{4}$	<i>e</i> —1372
24229	0 d.	<i>k</i> —476	22582	0	<i>f</i> —413	21498	1 d.	<i>e</i> —1440
24201	$\frac{1}{4}$ d.	<i>o</i> —3092	22519	3	<i>e</i> —419 [<i>f</i>]	21306	3	<i>e</i> —1632
24145	$\frac{1}{2}$	Hg, <i>k</i> —560	22465	0 d.	<i>e</i> —473	20127	0	<i>g</i> —2912
24090	0 d.	<i>i</i> —426	22382	0	<i>e</i> —556	20074	0 d.	<i>f</i> —2921 [<i>g</i>]
23956	$1\frac{1}{2}$	<i>k</i> —749 [<i>i</i>]	22294	0	<i>g</i> —745	20020	1 d.	<i>e</i> —2918
23912	$\frac{1}{4}$	<i>k</i> —793	22257	0 d.	<i>f</i> —738	19976	0	<i>e</i> —2962
23864	0 ?	?	22192	2 d.	<i>e</i> —746	18081	0	<i>c</i> —227
23762	$\frac{1}{4}$ d.	<i>i</i> —754	22148	$\frac{3}{4}$	<i>e</i> —790	18025	$\frac{1}{4}$ d.	<i>c</i> —283, Hg
23671	0 d.	<i>k</i> —1034	22005	0 d.	<i>g</i> —1034	17887	$1\frac{1}{2}$ d.	<i>c</i> —421
23486	1 d.	<i>i</i> —1030 [<i>e</i>]	21973	0	<i>f</i> —1022	17759	0 d.	<i>c</i> —549
23447	0	<i>k</i> —1258	21907	0 d.	<i>e</i> —1031	17562	$\frac{1}{2}$	<i>c</i> —746
23414	2	<i>k</i> —1291 [<i>e</i>]						

ν 227 ($\frac{1}{2}$), (273) (0), *420 (3), *475 (0 d.), 553 (1), 746 (2), 791 ($\frac{3}{4}$), 1030 (1), 1258 ($\frac{1}{2}$), 1281 ($\frac{1}{2}$), 1311 ($\frac{1}{2}$), (1339) ($\frac{1}{2}$), 1375 ($\frac{3}{4}$), 1441 (1 d.), 1632 (3), (2854) (1), 2916 (4), 2970 (1 d.), 3087 (1 d.).

2-Chlorpropylen (Tabelle 170).

Herstellung: Durch Chlorieren von Azeton mit Phosphor-pentachlorid neben 2, 2-Dichlorpropan (siehe: 2, 2-Dichlorpropan).

Aufnahmebedingungen: Spalt 0.05 mm; Expositionszeit 7 Stunden.

$$n = 50 \text{ (2).}$$

3-Chlorpropylen (Allylchlorid) (Tabelle 171).

Das käufliche Allylchlorid (Kahlbaum) wurde rektifiziert. Spalt 0.05 mm; Expositionszeit 4 Stunden.

$$n = 42 \text{ (1).}$$

Tabelle 170.
2-Chlorpropylen.

ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung
24460	4	<i>q</i> —2928	23333	4	<i>e</i> +395 [<i>i</i>]	21602	5	<i>k</i> —3103 [<i>i</i>]
24424	3	<i>p</i> —2928 [<i>q</i>]	23289	5	<i>k</i> —1416 [<i>e</i>]	21565	0	<i>f</i> —1430 [<i>i</i>]
24397	2	<i>q</i> —2991	23251	1	<i>k</i> —1454	21536	4	<i>e</i> —1402 [<i>i</i>]
24362	4	<i>k</i> —343 [<i>o, p</i>]	22585	4	<i>e</i> —353 [<i>f</i>]	21502	2	<i>e</i> —1436
24302	$\frac{1}{2}$	<i>k</i> —403 [<i>o, p</i>]	22533	5	<i>e</i> —405	21409	0	<i>i</i> —3107 [<i>g</i>]
24271	3	<i>q</i> —3117 [<i>k</i>]	22495	2	<i>e</i> —443	21361	$\frac{1}{2}$	<i>f</i> —1634
24237	2	<i>p</i> —3116 [<i>o</i>]	22356	$\frac{1}{2}$	<i>f</i> —639	21302	8	<i>e</i> —1636
24176	1 b.	<i>i</i> —340 [<i>o</i>]	22296	10	<i>e</i> —642	20057	0	?
24113	0	<i>i</i> —403	22046	2	<i>e</i> —892	20009	3	<i>e</i> —2920
24069	4	<i>k</i> —636	22001	2	<i>e</i> —937	19949	$\frac{1}{4}$ b.	<i>e</i> —2989 [dp.]
23880	2	<i>i</i> —636	21927	2	<i>e</i> —1011	19886	3	Hg, <i>e</i> —3052
23822	2 b.	<i>k</i> —883	21845	1 b.	<i>k</i> —2860	19810	4	Hg, <i>e</i> —3128
23778	2	<i>k</i> —927	21781	10	<i>k</i> —2924 [<i>e</i>]	18115	0	?
23702	3	<i>k</i> —1003	21754	2	<i>e</i> —1184 [<i>k</i>]	17960	$\frac{1}{2}$	<i>c</i> —348
23587	3	<i>i</i> —929 [<i>e</i> ?]	21727	3	} <i>k</i> —2993	17904	$\frac{1}{4}$	<i>c</i> —404
23557	3	<i>k</i> —1148	21657	3		17670	3	<i>c</i> —638
23520	4	<i>k</i> —1184 [<i>i</i>]	21660	2	<i>k</i> —3045			

ν 347 (5), *402 (4), (443) (2), 638 (10), 888 (2), 932 (2), 1007 (3), (1148) (3), (1184) (2), 1409 (4), 1445 (2), 1633 (8), (2858) (1), 2926 (10), 2956 (2), 2990 (3 dp.), 3050* (2), 3112 (5).

Tabelle 171.
3-Chlorpropylen.

ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung
24436	4	<i>q</i> —2952	23297	3	<i>k</i> —1408	21686	4	<i>k</i> —3019 [<i>e</i>]
24403	4	<i>k</i> —302 [<i>p</i>]	23263	$1\frac{1}{2}$	<i>k</i> —1442 [<i>i</i>]	21651	2 d.	<i>e</i> —1287
24366	4 b.	<i>q</i> —3022	23230	2 d.	<i>k</i> —1475 [<i>i</i>]	21623	$\frac{1}{2}$ d.	<i>k</i> —3082 [<i>g</i>]
24302	3	<i>q</i> —3086 [<i>k</i>]	22692	1	<i>f</i> —303 [<i>h</i>]	21502	0	<i>e</i> —1436 [<i>i</i>]
24269	2 d.	<i>p</i> —3048 [<i>o</i>]	22645	2	<i>e</i> —293 [<i>m</i>]	21457	3	<i>e</i> —1481
24200	2 d.	<i>k</i> —505 [<i>o</i>]	22523	3	<i>e</i> —410 [<i>g</i>]	21438	1 d.	<i>i</i> —3078
24116	4	<i>k</i> —589 [<i>i</i>]	22424	1 d.	<i>e</i> —514	21301	6	<i>e</i> —1637
23970	6	<i>k</i> —735	22351	4	<i>e</i> —587	19987	2 d.	<i>e</i> —2951
23773	3 d.	<i>k</i> —932 [<i>i</i>]	22207	7 b.	<i>e</i> —731	19924	2 d.	Hg, <i>e</i> —3014
23672	1	<i>k</i> —1033	22008	2 d.	<i>e</i> —930	19854	$1\frac{1}{2}$ d.	<i>e</i> —3084
23606	$\frac{1}{4}$	<i>k</i> —1099	21934	?	?	17903	2 d.	<i>c</i> —405
23504	3 d.	<i>k</i> —1201	21907	$\frac{3}{4}$	<i>e</i> —1031	17793	1 d.	<i>c</i> —515
23449	2 d.	<i>k</i> —1256	21834	2 d.	<i>k</i> —1104 [<i>g</i>]	17725	2	<i>c</i> —583
23414	3	<i>k</i> —1291	21752	5 b.	<i>k</i> —2953 [<i>g</i>]	17575	$1\frac{1}{2}$ d.	<i>c</i> —733

ν 298 (3), 406 (3), 511 (1), 586 (4), 733 (6 b.), 931 (2), 1032 (1), 1102 (1), (1201) (3), (1256) (2), 1289 (2), (1408) (3), 1439 (1), 1478 (3), 1637 (6), 2952 (5 b.), 3018 (4 b.), 3083 (2).

Diskussion.

A. Vergleich mit den Ergebnissen anderer Beobachter.

Der Vergleich mit den Ergebnissen anderer Beobachter — er ist durchführbar bei 1,2-Dichloräthan, 1- und 2-Chlorpropan, 3-Chlorpropylen, Pentachloräthan und cis- und trans-Dichloräthylen — zeigt im allgemeinen befriedigende Übereinstimmung. Immerhin sind auch Fälle von Unstimmigkeiten zu bemerken, auf die im folgenden verwiesen werden soll.

Vergleichstabelle für 1,2-Dichloräthan.

B. B. ₁₆	D. K. ₄₂	B. V. ₃₈	P. ₅₂	B. B.	D. K.	B. V.	P.
(249) (3)	253 (1/2)	—	—	940 (2)	—	942 (1)	946 (2)
—	—	273 (1)	267 (1/2)	—	—	1154 (0)	—
—	295 (3)	304 (5)	302 (2)	(1215) (1)	1236 (2b.)	—	—
—	—	383 (0)	—	1301 (2)	1302 (1b.)	1307 (1)	1296 (2)
402 (1)	402 (1)	409 (1)	414 (2)	(1434) (1)	1426 (2b.)	1434 (1)	1428 (3)
654 (5)	648 (3)	655 (8)	655 (4)	—	—	2845 (0)	—
—	670 (1)	677 (0)	679 (3)	—	—	2874 (0)	—
750 (5)	750 (4)	754 (8)	749 (6)	—	—	2920 (0)	—
(884) (1)	—	—	881 (1)	2958 (5)	2955 (5b.)	2963 (8)	2954 (5)
—	—	928 (1/4)	—	—	—	3004 (1)	2997 (2)

In der Vergleichstabelle für 1,2-Dichloräthan sind die Beobachtungen von BONINO-BRÜLL² (B. B.), DADIEU-KOHLRAUSCH³ (D. K.), BHAGAVANTAM-VENKATESWARAN⁴ (B. V.) und PESTEMER (P.) einander gegenübergestellt. Die im Kopf der Tabelle den Namen beige-setzten Ziffern geben die Zahl der Streulinien an, aus denen das Raman-spektrum jeweils abgeleitet wurde. Beschränkt man — wie es dem jetzigen Stande der experimentellen Forschung und ihrer angestrebten theoretischen Auswertung entsprechen dürfte — den Vergleich auf die intensiveren Linien, so kann man die Übereinstimmung als befriedigend erklären; immerhin ist der Ausfall

² G. B. BONINO, L. BRÜLL, Gazz. chim. 59, 1929, S. 643.

³ A. DADIEU und K. W. F. KOHLRAUSCH, Mitt. V, l. c.

⁴ S. BHAGAVANTAM, S. VENKATESWARAN, Proc. Roy. Soc. London 127, 1930, S. 360.

der Linien $\Delta\nu = 305$ und 675 bei B. B. sowie 945 bei D. K. über raschend.

In der Vergleichstabelle für *n*-Propylchlorid sind die Beobachtungen von DADIEU-KOHLRAUSCH (Mitt. V, l. c.), SÖDERQVIST⁵, BHAGAVANTAM-VENKATESWARAN (l. c.) und PESTEMER enthalten. Die von B. V. angegebenen Werte unterhalb $\Delta\nu = 2800$ liegen fast durchwegs um rund 15 cm^{-1} zu hoch. Obwohl die von Söd. und B. V. angegebenen Spektren eine merklich geringere absolute Intensität zu haben scheinen, ist doch die geringe relative Intensität der Linien $\Delta\nu = 365, 723, 1442\text{ cm}^{-1}$ sowie die relativ hohe von $\Delta\nu = 2867$ bei P. bemerkenswert.

Vergleichstabelle für *n*-Propylchlorid.

D. K. ₂₇	SÖD. ₄₄	B. V. ₄₅	P. ₄₃	D. K.	SÖD.	B. V.	P.
—	—	108 (1)	—	—	—	—	(1105) (0)
—	—	173 (1)	—	—	—	—	(1287) (1)
—	—	250 (0)	—	—	—	—	1339 (1)
—	—	306 (0)	—	1442 (4b.)	1445 (0)	1469 (1)	1432 (5)
359 (3)	365 (0)	374 (1)	362 (4)	—	—	2815 (0)	—
—	—	—	418 (2)	2870 (5)	2875 (1)	2879 (2)	2867 (4)
644 (4)	650 (3)	665 (2)	649 (6)	—	2915 (0)	—	—
721 (2b.)	723 (1)	735 (2)	723 (4)	2929 (7)	2938 (1)	—	} 2942 (6)
782 (2)	788 (1)	798 (1)	787 (2)	2953 (7)	2959 (1)	2959 (3b.)	
(845) (2)	856 (0)	—	849 (2b.)	—	2975 (0)	—	—
(890) (2)	894 (0)	—	(893) (2)	—	2998 (0)	—	—
1026 (3)	1031 (1)	1031 (0)	1024 (3)	—	3019 (0)	—	—

Die Angaben für Isopropylchlorid, die von BHAGAVANTAM-VENKATESWARAN (l. c.) einerseits, in der vorliegenden Arbeit anderseits gemacht werden (s. Vergleichstabelle), stimmen im wesentlichen überein, bis auf die Existenz der starken Linie mit $\Delta\nu = 1438$, die wohl bei P., nicht aber, oder nur sehr schwach und mit dem geänderten Wert $\Delta\nu = 1452$ bei B. V. vorkommt.

In der Vergleichstabelle für Allylchlorid (3-Chlorpropylen) sind die experimentellen Befunde von PETRIKALN-HOCHBERG⁶ (P.H.), DADIEU-KOHLRAUSCH (Mitt. V, l. c.), SÖDERQVIST (l. c.), BHAGAVANTAM-

⁵ J. SÖDERQVIST, Ztschr. Physik 59, 1930, S. 446.

⁶ PETRIKALN-HOCHBERG, Z. physikal. Chem, 299, S. 1929.

VENKATESWARAN (l. c.) und PESTEMER enthalten. Hier wäre zu verweisen auf das auffallende Fehlen von $\Delta\nu = 300$ bei D. K., von 1204 bei SÖD., vor allem aber auf das isolierte Vorkommen von $\Delta\nu = 1478$ nur in den Beobachtungen von P.

In der Vergleichstabelle zu Pentachloräthan steht das Ergebnis der vorliegenden Arbeit den Werten von BONINO-BRÜLL

Vergleichstabelle für Isopropylchlorid.

B. V. ₄₅	P. ₄₅	B. V.	P.	B. V.	P.	B. V.	P.
106 (0)	—	—	487 (0)	1163 (2)	(1153) (1)	2915 (3)	2921 (5)
167 (0)	—	617 (4)	611 (5)	1265 (0)	1249 (1)	2932 (2)	—
344 (1)	338 (3)	889 (2)	883 (2)	—	1328 (1)	2957 (2)	2972 (4)
395 (0)	—	954 (0)	—	1452 (0)	1438 (4)	3024 (0)	—
428 (1)	425 (2)	1014 (0 b.)	—	2828 (2)	—	—	—
463 (0)	—	1065 (1)	1055 (2)	2869 (2)	2862 (2)	—	—

Vergleichstabelle zu Allylchlorid.

P. H.	D. K. ₄₂	SÖD. ₄₅	B. V. ₃₃	P. ₄₂
124	—	—	—	—
304	—	293 (0)	310 (2)	298 (3)
412	402 (3)	408 (1)	413 (4)	406 (3)
—	—	—	517 (0)	511 (1)
590	585 (4)	590 (2)	596 (4)	586 (4)
738	726 (6)	736 (4)	741 (6 b.)	733 (6 b.)
—	924 (2 b.)	936 (0)	940 (3)	931 (2)
—	—	—	—	1032 (1)
—	—	—	1117 (0)	1102 (1)
—	1207 (1)	—	1204 (3)	(1201) (3)
—	(1259) (1)	1256 (1)	1264 (3)	(1256) (3)
—	1291 (2)	1291 (1)	1304 (2)	1289 (2)
1411	1411 (3)	1411 (2)	1417 (3)	(1408) (3)
—	1445 (0)	—	—	1439 (1)
—	—	—	—	1478 (3)
1644	1639 (6)	1640 (3)	1647 (6)	1637 (6)
—	—	—	1697 (0)	—
—	—	—	2882 (2)	—
2949	2956 (2)	2958 (2)	2966 (3)	2952 (5 b.)
—	—	2987 (1)	—	—
3022	3018 (5)	3022 (5)	3027 (3)	3018 (4 b.)
3062	3088 (2 b.)	3090 (1)	—	3083 (2)
—	—	—	—	—
—	—	—	—	—

(l. c.) gegenüber. Diese werden bestätigt, jedoch tritt die Linie $\Delta\nu = 827$ von B. B. bei P. als Triplet auf. Außerdem findet P. drei neue tiefe Frequenzen.

Vergleichstabelle zu Pentachloräthan.

B. B. ₁₃	P. ₅₄	B. B.	P.	B. B.	P.	B. B.	P.
165 (2)	174 (3)	334 (3)	329 (4)	—	801 (1)	2990 (3)	2980 (3)
—	224 (2)	408 (5)	405 (5)	827 (5)	819 (2)	—	—
—	236 (2)	587 (3)	579 (3)	—	840 (3)	—	—
—	281 (1)	722 (2)	725 (1)	1012 (2)	1022 (1)	—	—

In der Vergleichstabelle für cis- und trans-Dichloräthylen sind schließlich die Ergebnisse dieser Arbeit den Angaben von BONINO-BRÜLL⁷ gegenübergestellt. Bezüglich der cis-Form wurde der Befund von B. B. im wesentlichen gut bestätigt; im einzelnen ist aber zu bemerken: Die Frequenzen 1369 und 1392 kommen bei P. nicht vor, weil (vgl. Tabelle 161) die zugehörigen Linien 23341 und 21544 mit $i-1175$ und $k-3161$ (statt mit $k-1363$ und $e-1597$) erklärt wurden; diese Zuordnung ist unterstützt durch das anderweitige Auftreten der Verschiebungen 1175 und 3161. Die Linie 2142, die bei B. B. als $h-3093$ aufgefaßt wurde, wurde hier zu e zugeordnet, da es erfahrungsgemäß ganz unwahrscheinlich ist, daß sich die Hg-Linie h erregend bemerkbar macht; eine Stütze findet diese Zuordnung darin, daß auch bei anderen ungesättigten Kohlenwasserstoffderivaten neben der zur $C=C$ -Bindung gehörigen Hauptlinie mit $\Delta\nu \approx 1600$ eine schwache Linie mit $\Delta\nu > 1600$ ab und zu bemerkt wurde. So z. B. im Dichloräthylengemisch ($\Delta\nu = 1686$) und in Allylchlorid ($\Delta\nu = 1697$, Vergleichstabelle!).

Im trans-Dichloräthylen ist analog das Fehlen der Verschiebung $\Delta\nu = 1374$ und das Auftreten von 1694 und 3141 im Ramanspektrum bei P. zu erklären. Ferner sei auf den wesentlichen Unterschied verwiesen, daß bei B. B. ein $\Delta\nu = 243$ (5) vorkommt, während bei P. dagegen diese Frequenz mit $\Delta\nu = 351$ (5) auftritt. Die Linie $22695 = e-243$ im Streuspektrum von B. B. wurde in der vorliegenden Arbeit überhaupt nicht gefunden, während umgekehrt die Streulinie $22584 = e-354$ bei B. B. fehlt. Zufolge einer inzwischen eingelangten brieflichen Mitteilung an Prof. Dr. KOHLRAUSCH haben BONINO-BRÜLL bei der Neuaufnahme

⁷ G. B. BONINO, L. BRÜLL, Ztschr. Physik 58, 1929, S. 194.

von Trans-Dichloräthylen den Befund der Tabelle 162 bestätigt, wenigstens, soweit es sich um die Verschiebung $\Delta\nu = 351$ handelt.

Vergleichstabelle zu Dichloräthylen.

Cis		Trans		Cis		Trans	
B. B. 19	P. 35	B. B. 19	P. 35	B. B.	P.	B. B.	P.
(171) (5)	175 (5)	—	—	1148 (5)	1187 (6)	1181 (0)	1182 (1)
—	—	(243) (5)	—	—	—	1273 (5)	1266 (4)
—	—	—	351 (5)	(1369) (2)	—	(1374) (2)	—
407 (5)	404 (5)	—	—	(1392) (2)	—	—	—
(569) (3)	565 (4)	—	—	1588 (5)	1586 (6)	1583 (5)	1573 (4)
716 (5)	713 (6)	(717) (10)	710 (1)	—	—	(1631) (1)	1625 (1/2)
—	—	763 (3)	763 (2)	—	(1696) (1)	—	1694 (1/2)
—	806 (1/2)	—	—	3082 (5)	3078 (6)	3080 (5)	3074 (4)
—	—	845 (2)	846 (3)	—	3161 (1)	—	(3141) (1)
882 (1)	874 (1/2)	—	—	—	—	—	—

B. Beziehungen zwischen Frequenzlage und Molekülstruktur.

a) DADIEU-KOHLRAUSCH (Mitt. III und Chem. Ber., l. c.) und später TRUMPY⁸ haben an organischen Substanzen (Säuren, Ketonen, Alkoholen) gezeigt, daß sich mit der vereinfachenden Annahme, eine endständige Gruppe (CH_3 oder OH) könne jeweils Schwingungen gegen den Rest des Moleküls ausführen, die in einer homologen Reihe (etwa CH_3OH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ usw.) auftretende Verschiebung gewisser starker Linien gut erklären lasse. Bleibt beim Übergang von einem Molekül zum anderen die Bindekraft zwischen Alkyl und Substituent annähernd die gleiche, so müssen sich die Frequenzen $\nu_1 : \nu_2 : \nu_3 \dots$ verhalten wie

$$\sqrt{\frac{1}{\mu_1}} : \sqrt{\frac{1}{\mu_2}} : \sqrt{\frac{1}{\mu_3}} \dots,$$

wenn die μ die reduzierten Massen bedeuten.

$$\left(\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_a} + \frac{1}{m_c}, m_a \text{ für Alkyl, } m_c \text{ für Substituent} \right).$$

Diese Erwartung trifft für die Reihe der Chlorderivate nicht zu, wie die folgende Zahlenzusammenstellung zeigt.

⁸ Ztschr. Physik 62, 1930, S. 806.

Name	Formel	μ	ν' experimentell	ν' berechnet
Methylchlorid	$\text{H}_3\text{C}.\text{Cl}$	10.55	710	—
Äthylchlorid	$\text{H}_5\text{C}_2.\text{Cl}$	15.97	332, 659	577
Propylchlorid	$\text{H}_7\text{C}_3.\text{Cl}$	19.45	418, 649	516

b) Anzeichen einer systematischen Veränderung der durch hohe Intensität ausgezeichneten Hauptlinien tiefer Frequenz lassen sich jedoch erkennen, wenn man die Chlorparaffine so ordnet, daß die Substanzen, bei denen neben dem Cl-Atom noch 2, 1 oder 0 H-Atome an das gleiche C-Atom gebunden sind, zusammengefaßt werden:

Zahl der H-Atome	Formel	ν' in cm^{-1}			
3 H-Atome	$\text{H}_3\text{C}.\text{Cl}$				710
2 H-Atome	$\text{H}_3\text{C}.\text{CH}_2\text{Cl}$			660	—
	$\text{H}_5\text{C}_2.\text{CH}_2\text{Cl}$			650	720
	$\text{H}_2\text{C}:\text{CH}.\text{CH}_2\text{Cl}$			—	730
	$\text{ClH}_2\text{C}.\text{CH}_2\text{Cl}$			650, 670	750
	$\text{ClH}_2\text{C}.\text{CH}_2.\text{CH}_2\text{Cl}$			650, 675	720
1 H-Atom	$\text{H}_3\text{C}.\text{CHCl}.\text{CH}_3$	610	—	—	—
1 und 2 H-Atome	$\text{H}_3\text{C}.\text{CHCl}.\text{CH}_2\text{Cl}$	615	640	—	740
Kein H-Atom	$(\text{CH}_3)_3.\text{CCl}$	560	—	—	—

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. Dr. K. W. F. KOHLRAUSCH und Herrn Dozenten Dr. Ing. A. DADIEU für die Förderung dieser Arbeit den herzlichsten Dank auszusprechen.

Studien zum Ramaneffekt

XIII. Das Ramanspektrum organischer Substanzen (Halogenderivate)

Von

A. DADIEU

und

K. W. F. KOHLRAUSCH

korresp. Mitglied der Akademie der Wissenschaften

Aus dem Physikalischen Institut der Technischen Hochschule in Graz

(Mit 3 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 18. Dezember 1930)

Wir berichten im folgenden über die Ergebnisse einiger Aufnahmen von Streuspektren, die sich teils auf neue Substanzen beziehen (*n*-Butylchlorid, Tetrabromkohlenstoff, 1,3-Dibrompropan, α -Bromnaphthalin, *n*-Propyl- und *n*-Butyljodid), teils Wiederholungen früherer Messungen darstellen, die den heutigen Anforderungen an Vollständigkeit und Verlässlichkeit nicht mehr entsprechen (Äthylchlorid, Methylenbromid, Methyl-, und Äthyljodid, Jodbenzol). Zu einem Teil der Aufnahmen wurde mit Erfolg die kürzlich von A. DADIEU (vgl. Mitteilung XI) beschriebene „Kleinanordnung“ verwendet, bei der man mit nur 2·5 cm³ Substanz auskommt und mit oder ohne Filter (Chinosol) beobachten kann. Endlich wurde auch eine Aufnahme an Phosgen und an verflüssigtem Chlor gemacht.

Äthylchlorid (Tabelle 172). (Bezeichnung: Kahlbaum.)

Vorbehandlung: Einmalige Destillation. **Aufnahmebedingungen:** Die Substanz wurde bei hinreichend niedriger Temperatur in das Aufnahmegefäß gebracht und dieses fest verschlossen. Da die Aufnahmetemperatur 20° betrug, der Siedepunkt von C₂H₅Cl bei 12° liegt, so ist die Substanz unter Überdruck verflüssigt. Zwei Aufnahmen wurden gemacht bei 0·08 mm Spaltweite; die eine mit 14 Stunden Exposition im gefilterten, die andere mit 10 Stunden Exposition im ungefilterten Licht. In beiden Fällen

ergab sich ein starkes Streuspektrum auf nur schwachem Untergrund. Tabelle 172 enthält die kombinierten Ergebnisse. Linien, die trotz Filterung erhalten bleiben, sind mit einem Stern bezeichnet. Blieb dabei die Intensität nahe unverändert, so ist die Linie nur durch Primärlinien mit Frequenzen kleiner als 23039 (Hg—*g*) erregt; wird die Intensität geringer, ohne aber ganz zu verschwinden, dann handelt es sich um eine Linie, die sowohl von Hg—*k* als von Hg—*f* oder Hg—*e* erregt wurde und entsprechend zuzuordnen ist. Beispiel $\nu = 21551$ in Tabelle 172.

Tabelle 172.

Äthylchlorid C₂H₅. Cl. Platte 370, 371.

ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung
24466	5	<i>q</i> —2922 <i>S</i>	22654	1 *	<i>f</i> —341	21587	3	<i>i</i> —2929 <i>S</i>
24422	6 b.	<i>q</i> —2966 [<i>p</i>] <i>S</i>	22604	5 *	<i>e</i> —334 <i>S</i>	21551	{ 3 b.	<i>i</i> —2965 <i>S</i>
24387	1 b.	<i>p</i> —2966 <i>S</i>	22502	1/2	<i>e</i> —436		{ 0 *	<i>f</i> —1444
24360	2	<i>k</i> —345 [<i>o</i>] <i>S</i>	22386	1/4	<i>g</i> —653	21493	4 *	<i>e</i> —1445
24047	5	<i>k</i> —658 <i>S</i>	22341	3 *	<i>f</i> —654	20062	3 *	Hg, <i>e</i> —2876
23864	3	<i>i</i> —652 <i>S</i>	22283	10 *	<i>e</i> —655 <i>S</i>	20006	5 *	<i>e</i> —2932 <i>S</i>
23738	1	<i>k</i> —967	21974	4 *	<i>e</i> —964 <i>S</i>	19968	5 *	<i>e</i> —2970 <i>S</i>
23632	3	<i>k</i> —1073 <i>S</i>	21873	3 *	<i>e</i> —1065 <i>S</i>	18633	5 *	<i>c</i> +325
23596	1 *	<i>e</i> +658	21830	4 b.	<i>k</i> —2875 <i>S</i>	17974	5 *	<i>c</i> —334
23442	0	<i>i</i> —1074	21776	8	<i>k</i> —2929 <i>S</i>	17867	0 *	<i>c</i> —441
23269	3 *	<i>e</i> +331	21742	8	<i>k</i> —2963 <i>S</i>	17656	7 *	<i>c</i> —652 <i>S</i>
23250	3	<i>k</i> —1455	21662	0 s. b. *	<i>e</i> —1276			
ν	337 (5), 438 (1/2), 655 (10), 966 (4), 1071 (3), (1276) (1/2 b.), 1448 (4), 2875 (4 b.), 2930 (8 b.), 2966 (8).							

An Äthylchlorid haben bisher beobachtet: wir selbst (Mitteilung V, Tabelle 61) und ein wenig später SÖDERQVIST¹. Durch den Vergleich mit anderen Äthylderivaten kamen wir schon vor längerer Zeit zur Überzeugung, daß unsere Zuordnung (Tabelle 61) zum Teil unrichtig sei. Aus diesem Grunde und weil sich auch bei verbesserter Zuordnung unsere Ergebnisse mit denen SÖDERQVISTS durchaus nicht vereinen ließen, erfolgte die Wiederholung der Messung, bei der wir absichtlich überexponierten. Auch die jetzigen Ergebnisse lassen sich in vielen Punkten mit dem Befund SÖDERQVISTS nicht in Einklang bringen; ein *S* in der Tabelle be-

¹ J. SÖDERQVIST, Ztschr. Physik 59, 1930, S. 446.

Studien zum Ramaneffekt

XIII. Das Ramanspektrum organischer Substanzen (Halogenderivate)

Von

A. DADIEU

und

K. W. F. KOHLRAUSCH

korresp. Mitglied der Akademie der Wissenschaften

Aus dem Physikalischen Institut der Technischen Hochschule in Graz

(Mit 3 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 18. Dezember 1930)

Wir berichten im folgenden über die Ergebnisse einiger Aufnahmen von Streuspektren, die sich teils auf neue Substanzen beziehen (*n*-Butylchlorid, Tetrabromkohlenstoff, 1,3-Dibrompropan, α -Bromnaphthalin, *n*-Propyl- und *n*-Butyljodid), teils Wiederholungen früherer Messungen darstellen, die den heutigen Anforderungen an Vollständigkeit und Verlässlichkeit nicht mehr entsprechen (Äthylchlorid, Methylenbromid, Methyl-, und Äthyljodid, Jodbenzol). Zu einem Teil der Aufnahmen wurde mit Erfolg die kürzlich von A. DADIEU (vgl. Mitteilung XI) beschriebene „Kleinanordnung“ verwendet, bei der man mit nur 2·5 cm³ Substanz auskommt und mit oder ohne Filter (Chinosol) beobachten kann. Endlich wurde auch eine Aufnahme an Phosgen und an verflüssigtem Chlor gemacht.

Äthylchlorid (Tabelle 172). (Bezeichnung: Kahlbaum.)

Vorbehandlung: Einmalige Destillation. Aufnahmebedingungen: Die Substanz wurde bei hinreichend niedriger Temperatur in das Aufnahmegefäß gebracht und dieses fest verschlossen. Da die Aufnahmetemperatur 20° betrug, der Siedepunkt von C₂H₅Cl bei 12° liegt, so ist die Substanz unter Überdruck verflüssigt. Zwei Aufnahmen wurden gemacht bei 0·08 mm Spaltweite; die eine mit 14 Stunden Exposition im gefilterten, die andere mit 10 Stunden Exposition im ungefilterten Licht. In beiden Fällen

ergab sich ein starkes Streuspektrum auf nur schwachem Untergrund. Tabelle 172 enthält die kombinierten Ergebnisse. Linien, die trotz Filterung erhalten bleiben, sind mit einem Stern bezeichnet. Blieb dabei die Intensität nahe unverändert, so ist die Linie nur durch Primärlinien mit Frequenzen kleiner als 23039 (Hg—*g*) erregt; wird die Intensität geringer, ohne aber ganz zu verschwinden, dann handelt es sich um eine Linie, die sowohl von Hg—*k* als von Hg—*f* oder Hg—*e* erregt wurde und entsprechend zuzuordnen ist. Beispiel $\nu = 21551$ in Tabelle 172.

Tabelle 172.

Äthylchlorid C₂H₅. Cl. Platte 370, 371.

ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung
24466	5	<i>q</i> —2922 <i>S</i>	22654	1 *	<i>f</i> —341	21587	3	<i>i</i> —2929 <i>S</i>
24422	6 b.	<i>q</i> —2966 [<i>p</i>] <i>S</i>	22604	5 *	<i>e</i> —334 <i>S</i>	21551	{ 3 b.	<i>i</i> —2965 <i>S</i>
24387	1 b.	<i>p</i> —2966 <i>S</i>	22502	1/2	<i>e</i> —436		{ 0 *	<i>f</i> —1444
24360	2	<i>k</i> —345 [<i>o</i>] <i>S</i>	22386	1/4	<i>g</i> —653	21493	4 *	<i>e</i> —1445
24047	5	<i>k</i> —658 <i>S</i>	22341	3 *	<i>f</i> —654	20062	3 *	Hg, <i>e</i> —2876
23864	3	<i>i</i> —652 <i>S</i>	22283	10 *	<i>e</i> —655 <i>S</i>	20006	5 *	<i>e</i> —2932 <i>S</i>
23738	1	<i>k</i> —967	21974	4 *	<i>e</i> —964 <i>S</i>	19968	5 *	<i>e</i> —2970 <i>S</i>
23632	3	<i>k</i> —1073 <i>S</i>	21873	3 *	<i>e</i> —1065 <i>S</i>	18633	5 *	<i>c</i> +325
23596	1 *	<i>e</i> +658	21830	4 b.	<i>k</i> —2875 <i>S</i>	17974	5 *	<i>c</i> —334
23442	0	<i>i</i> —1074	21776	8	<i>k</i> —2929 <i>S</i>	17867	0 *	<i>c</i> —441
23269	3 *	<i>e</i> +331	21742	8	<i>k</i> —2963 <i>S</i>	17656	7 *	<i>c</i> —652 <i>S</i>
23250	3	<i>k</i> —1455	21662	0 s.b. *	<i>e</i> —1276			
ν	337 (5), 438 (1/2), 655 (10), 966 (4), 1071 (3), (1276) (1/2 b.), 1448 (4), 2875 (4 b.), 2930 (8 b.), 2966 (8).							

An Äthylchlorid haben bisher beobachtet: wir selbst (Mitteilung V, Tabelle 61) und ein wenig später SÖDERQVIST¹. Durch den Vergleich mit anderen Äthylderivaten kamen wir schon vor längerer Zeit zur Überzeugung, daß unsere Zuordnung (Tabelle 61) zum Teil unrichtig sei. Aus diesem Grunde und weil sich auch bei verbesserter Zuordnung unsere Ergebnisse mit denen SÖDERQVISTS durchaus nicht vereinen ließen, erfolgte die Wiederholung der Messung, bei der wir absichtlich überexponierten. Auch die jetzigen Ergebnisse lassen sich in vielen Punkten mit dem Befund SÖDERQVISTS nicht in Einklang bringen; ein *S* in der Tabelle be-

¹ J. SÖDERQVIST, Ztschr. Physik 59, 1930, S. 446.

deutet, daß die betreffende Linie auch in seinem Spektrogramm angegeben ist. Man sieht, daß ganz starke Linien von ihm nicht gefunden wurden; die Ursache ist uns unbekannt. SÖDERQVIST gibt an: $\Delta\nu = 97, 151, 657, 1070, 2934, 2965, 2977 \text{ cm}^{-1}$.

n-Butylchlorid (Tabelle 173). (Bezeichnung: Schuchardt.)

Vorbehandlung: Über CaCl_2 getrocknet und zweimal bei vermindertem Druck destilliert. Aufnahmebedingungen: Bei Platte

Tabelle 173.

n-Butylchlorid $\text{C}_4\text{H}_9 \cdot \text{Cl}$. Platte 368, 369.

ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung
24480	3	<i>q</i> —2908	22693	1 *	<i>f</i> —302	21745	5	<i>k</i> —2960
24449	3	<i>q</i> —2939 [<i>p</i>]	22636	3 *	<i>e</i> —302	21704	2 * (0)	{ <i>k</i> —3001 <i>f</i> —1291
24423	4 b.	<i>q</i> —2965 [<i>p, o</i>]	22605	4 *	<i>e</i> —333	21645	4 b. *	<i>e</i> —1293 [<i>i</i>]
24387	0	<i>q</i> —3001 [<i>p, o</i>]	22507	$\frac{1}{4}$ *	(<i>f</i> —488) ?	21586	$\frac{1}{2}$ b.	<i>i</i> —2930
24053	4	<i>k</i> —652	22466	2 *	<i>e</i> —472	21556	1 * (0)	{ <i>f</i> —1439 <i>i</i> —2960
23982	$\frac{1}{2}$ b.	<i>k</i> —723	22347	2 *	<i>f</i> —648	21494	5 b. *	<i>e</i> —1444
23898	1	<i>k</i> —807	22292	8 *	<i>e</i> —646	20065	4 *	Hg, <i>e</i> —2873
23866	$\frac{1}{2}$	<i>i</i> —650	22217	4 s. b. *	<i>e</i> —721	20028	3 *	<i>e</i> —2910
23834	1	<i>k</i> —871	22133	4 *	<i>e</i> —805	19983	4 *	<i>e</i> —2955
23806	0	<i>k</i> —899 [<i>i</i>]	22066	3 *	<i>e</i> —872	18011	2 *	Hg, <i>c</i> —297
23699	0 ?	<i>i</i> —817	22041	1 *	<i>e</i> —897	17974	2 *	<i>c</i> —334
23649	3	<i>k</i> —1056	22010	$\frac{1}{2}$ *	<i>e</i> —928	17842	$\frac{1}{2}$ *	<i>c</i> —466
23594	2	<i>k</i> —1111 [+ <i>e</i>]	21972	1	?	17656	4 *	<i>c</i> —652
23517	0 b.	?	21889	3 *	<i>e</i> —1049	17570	2 *	<i>c</i> —738
23461	$\frac{1}{4}$	<i>i</i> —1055	21835	6 * (3)	{ <i>k</i> —2870 <i>e</i> —1103	17500	2 *	<i>c</i> —808
23409	3 b.	<i>k</i> —1296	21802	5	<i>k</i> —2903			
23268	$\frac{1}{2}$ **	<i>e</i> +330	21766	4	<i>k</i> —2939			
23256	4 s b.	<i>k</i> —1449						

ν' 302 (3), 333 (4), 469 (2) 650 (8), 722 (4 s. b.), 800 (4), 871 (3), 898 (1), (928) ($\frac{1}{2}$), 1053 (3), 1107 (6), 1294 (4 b.), 1445 (6 b.), 2872 (3), 2906 (5), 2936 (4), 2960 (5), 3001 (0).

Nr. 368 wurde bei 20°, 0.08 mm Spalt und durch Chinosol gefiltertem Licht 11 Stunden exponiert; bei Platte Nr. 369 war unter sonst gleichen Verhältnissen die Expositionszeit bei ungefiltertem Licht 9 Stunden. Trotzdem ist der violette Teil noch etwas unterexponiert. Ergebnis: Die Ausmessungen an beiden Platten sind in Tabelle 173 wieder kombiniert; jene Linien, die auf beiden Platten vorkommen, sind mit einem, jene, die nur auf der Filteraufnahme erscheinen, mit zwei Sternen bezeichnet. Daß

der letztere Fall überhaupt eintritt, liegt an der etwas größeren Intensität dieser Aufnahme. Während die mit einem Stern bezeichneten Linien gewöhnlich auf beiden Platten nahe gleiche relative Intensität haben, bilden diesbezüglich die Linien $\nu' = 21835, 21704, 21556$ insofern Ausnahmen, als die Dichte auf der gefilterten Platte merklich geringer ist; dementsprechend erfolgte die Zuordnung dieser Linien in doppelter Art. Die nur in der ungefilterten Aufnahme auftretende Linie $\nu'_1 = 21972$ blieb unzugeordnet.

Methylenbromid (Tabelle 174). (Bezeichnung: De Haën.)

Eine Messung an dieser Substanz wurde bereits in Mitteilung IX, Tabelle 118, mitgeteilt; die Beobachtung wurde da-

Tabelle 174.

Methylenbromid CH_2Br_2 . Platte 347, 348.

ν'_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν'_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν'_1	<i>I</i>	Zuordnung
24881	2 b.	$k+176$	23110	6 *	$e+172$	19951	3 *	$e-2987$
24399	4 b.	$q-2989$	22767	8 *	$e-171$	19887	0	Hg; $e-3051$
24364	2	$p-2989$	22660	$\frac{1}{2}$ *	$e-278$	18882	0	$c-574$
24301	2 b.	$o-2992$	22463	$\frac{1}{2}$ *	$g-576$	18476	5 *	$c+168$
24127	6	$k-578$	22421	2 *	$f-574$	18131	7 *	$c-177$
24065	3 b.	$k-640$	22364	10 *	$e-574$ [f]	17907	1	$b+579$ [a]
23940	2	$i-576$	22303	4 *	$e-635$	17844	$\frac{1}{2}$	$a+579$
23571	0 *	$e+633$ [f]	21842	0 *	$e-1096$	17730	6 *	$c-578$
23514	3 *	$e+576$	21721	4	$k-2984$	17670	3 *	$c-638$
23313	3	$k-1392$	21662	$\frac{1}{2}$ *	$g-1377$?	17502	3 *	$b+174$
23211	0	$g+172$	21651	2	$k-3054$	17442	2 *	$a+177$
23171	2 *	Hg; $f+176$	21551	3 *	$e-1387$			

ν' 173 (8), (278) ($\frac{1}{2}$), 576 (10), 637 (4 b.), (1096) (0), 1390 (3), 2988 (4 b.), 3054 (2).

mals wegen Braunfärbung vorzeitig abgebrochen und eine Wiederholung war nicht möglich, da nach neuerlicher Destillation die vorhandene Menge nicht zur Füllung des damals kleinsten Beobachtungsrohres ausgereicht hätte. Mit der DADIEUSCHEN „Kleinanordnung“ war aber eine Wiederholung ohne weiteres möglich und Tabelle 174 gibt die Resultate, die aus zwei Aufnahmen mit und ohne Filter kombiniert wurden. Nach Trocknung der Substanz durch Behandlung mit CaCl_2 und darauffolgender ein-

maliger Destillation wurde die Filteraufnahme bei 20° , 0.06 mm Spalt und 6 Stunden Expositionsdauer gewonnen, die auf schwachem Untergrund 20 kräftige verschobene Linien zeigt; die anschließende ungefilterte Aufnahme bei 20° , 0.06 mm Spalt und $4\frac{1}{4}$ Stunden Exposition — eine Verfärbung trat nicht ein — ergab auf mittlerem Untergrund ein noch etwas kräftigeres Streuspektrum mit 35 verschobenen Linien. In dem abgeleiteten Ramanpektrum sind zwei Linien (278 und 1096) unsicher. Gegenüber der ersten Aufnahme stellten sich Veränderungen ein, die, wie die folgende Zahlenzusammenstellung zeigt, die Ähnlichkeit der Spektren für Chlor-, Brom-, Jodmethylen nun deutlich erkennen lassen.

CH₂Br₂, Mitteilung IX

178 (3), 578 (2), 634 ($\frac{1}{4}$), (897) (1), 2995 (0)

CH₂Cl₂, Mitteilung IX

283 (5), (365) (1), 697 (6), 734 (3), 1151 (3), 1413 (2), 2985 (5 b.), 3014 (2)

CH₃Br₂, Mitteilung XIII

173 (8), (278) (1/), 576 (10), 637 (4 b.), (1096) (0), 1390 (3), 2988 (4 b.), 3054 (2)

CH₃J₂, Mitteilung IX

119 (5), 487 (10), 573 (4), (1125) (2 b.), 1343 (3), 2970 (1)

Tetrabromkohlenstoff (Tabelle 175). (Herkunft:
I. G. A. G.)

Wegen der Lichtempfindlichkeit der Substanz konnte nur im gefilterten Licht exponiert werden (20° , 0.08 mm Spalt), u. zw. wurde mit Benzollösungen (Gewichtsverhältnis 1 : 1) gearbeitet. Tabelle 175 enthält Mittelwerte aus vier Aufnahmen, von denen

Tabelle 175.

Tetrabromkohlenstoff CBr_4 . Platte 373, 374, 377, 378.

[illegible]

erst die letzte als einwandfrei bezeichnet werden kann. Vor der ersten Aufnahme wurde die Substanz einmal sublimiert und einmal aus Alkohol umkristallisiert; bei der sechsstündigen Exposition mußte wegen Trübung die Flüssigkeit etwa alle 30 Minuten erneuert werden. Die Aufnahme 373 hatte sehr starken Untergrund. Hierauf wurde ein zweitesmal sublimiert und aus Alkohol umkristallisiert; wieder stellte sich nach etwa 45 Minuten Belichtung Trübung ein und es mußte die Füllung zwölfmal erneuert werden, wobei vorher jedesmal filtriert wurde; es trat aber bald Braunfärbung ein und das Ergebnis der Aufnahme 374 war nicht viel besser. Aufnahme 377 wurde, nachdem neuerlich einmal umkristallisiert und zweimal sublimiert wurde, nur eine Stunde belichtet, um die Überstrahlung der nur wenig verschobenen Linien durch den Hof der Hg-Linien zu vermeiden. Nachdem diese Probeaufnahme mit kurzer Expositionszeit günstige Ergebnisse zeitigte, wurde eine länger dauernde Exposition versucht und hiebei eine gleichartig vorbehandelte Substanz verwendet; es ergab sich ein fast untergrundfreies Spektrum, wobei innerhalb 6 Stunden Belichtungszeit die Füllung allerdings fünfmal erneuert werden mußte, weil sich wieder Ansätze zur Trübung zeigten.

Außer den dem Lösungsmittel zuzuschreibenden Streulinien ergaben sich insgesamt 17 Streulinien für CBr_4 ; aus ihnen lassen sich 4 Ramanfrequenzen ableiten, von denen die tiefste allerdings einen geringeren Grad von Sicherheit hat, da sie nur zweimal nicht mit anderen Linien zusammenfällt und in diesen beiden Fällen recht schwach ist. Immerhin halten wir ihre Existenz, schon im Hinblick auf das Ramanspektrum des analog gebauten CCl_4 , für sehr wahrscheinlich:

CCl_4 : $\Delta\nu' = 217$ (8)	313 (8)	459 (8)	760 (3)	791 (3)	1537 (1)
CBr_4 : $\Delta\nu' = 123$ (2)	183 (4)	265 (5)	667 (3 b.)	—	—

1,3-Dibrompropan (Tabelle 176). (Bezeichnung: Kahlbaum.)

Vorbehandlung: Zweimalige Destillation. Aufnahmebedingungen: 18° , 0.07 mm Spaltweite, 6 Stunden Exposition. Ergebnis: Auf sehr starkem Untergrund ein mittelstarkes Streuspektrum mit $n = 47$ (1). (Das heißt: 47 verschobene Streulinien, wovon eine nicht zugeordnet werden konnte.) Im resultierenden Ramanspektrum kommen von den 16 Frequenzen 5 auch blauverschoben vor.

Tabelle 176.

1, 3-Dibrompropan $\text{BrCH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Br}$. Platte 308.

ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung
24481	$\frac{1}{2}$	<i>q</i> —2907	23493	$\frac{1}{4}$	<i>e</i> +555	22087	$\frac{1}{2}$	<i>e</i> —851
24421	4	<i>q</i> —2967	23466	4	<i>k</i> —1239	21994	$\frac{1}{4}$	<i>e</i> —944
24382	3 b.	<i>q</i> —3006 [<i>p, o</i>]	23412	3	<i>k</i> —1293 [<i>f</i>]	21865	$\frac{1}{4}$	<i>k</i> —2840
24335	4	Hg, <i>k</i> —370	23362	2	<i>e</i> +424	21796	2 b.	<i>k</i> —2909
24281	3	<i>k</i> —424 [<i>o</i>]	23274	4 b.	<i>k</i> —1431 [<i>i</i>]	21744	4	<i>k</i> —2961 [<i>f</i>]
24143	4 b.	Hg, <i>k</i> —562	23123	1	<i>e</i> +185	21699	3	<i>e</i> —1239 [<i>f, k</i>]
24114	4	<i>k</i> —591	22753	3	<i>e</i> —185	21653	2	<i>e</i> —1285
24055	3	<i>k</i> —650	22625	$\frac{1}{2}$ b.	<i>f</i> —370	21605	0	<i>i</i> —2911 [<i>g</i>]
24009	$\frac{1}{2}$	<i>k</i> —696	22566	3	<i>e</i> —372 [<i>f</i>]	21555	$\frac{1}{2}$	<i>i</i> —2961 [<i>f</i>]
23954	0	<i>i</i> —562	22517	3	<i>e</i> —421	21508	3 b.	<i>e</i> —1430 [<i>i</i>]
23932	1	<i>i</i> —584	22441	0	<i>f</i> —554	20084	0	<i>e</i> —2854
23864	1 b.	<i>k</i> —841 [<i>i</i>]	22386	5 b.	<i>e</i> —552 [<i>g</i>]	20026	3	<i>e</i> —2912
23757	$\frac{1}{2}$ b.	<i>k</i> —948	22351	6	<i>e</i> —587 [<i>f</i>]	19973	4	<i>e</i> —2965
23652	0	<i>f</i> +657 ?	22294	4	<i>e</i> —644	19920	2	<i>e</i> —3018
23587	2	<i>e</i> +649	22246	1	<i>e</i> —692	17732	2 b.	<i>e</i> —576
23525	$\frac{1}{2}$	<i>e</i> +587	22177	0	?			

ν' 185 (3), 371 (3), 423 (3), 556 (5 b.), 585 (6), 650 (4), 694 (1), 846 (1), 946 ($\frac{1}{2}$), 1239 (4), 1289 (3), 1430 (4 b.), 2847 (0), 2910 (3), 2963 (4), 3012 (3).

Tabelle 177.

 α -Bromnaphthalin $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{Br}$. Platte 320.

ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung
23232	$\frac{1}{2}$	<i>e</i> +294	22149	0	?	21440	1	<i>f</i> —1555
23113	3	<i>e</i> +175	22131	4	<i>e</i> —807	21381	6	<i>e</i> —1557
23065	3	<i>e</i> +127	21984	0 b.	<i>f</i> —1011 [<i>g</i>]	19988	0?	<i>g</i> —3051
22812	3 b.	<i>e</i> —126	21920	2	<i>e</i> —1018	19947	0	<i>f</i> —3048
22766	4	<i>e</i> —172	21885	3	<i>e</i> —1053	19889	4 b.	Hg, <i>e</i> —3049
22702	1	<i>f</i> —293	21795	2 b.	<i>e</i> —1143	18428	3	<i>c</i> +120
22640	3	<i>e</i> —298	21691	2	<i>e</i> —1247	18132	3	<i>c</i> —176
22529	1	<i>e</i> —409	21630	2	<i>f</i> —1365	17894	1	<i>c</i> —414
22429	3	<i>e</i> —509	21572	15	<i>e</i> —1366 [<i>f</i>]	17780	5	<i>c</i> —528
22411	5	<i>e</i> —527	21510	4	<i>e</i> —1428	17656	0	<i>c</i> —652
22289	3	<i>e</i> —649	21487	1	<i>g</i> —1552	17500	2	<i>c</i> —808

ν' 124 (3), 174 (4), 295 (3), 412 (1), (509) (3), 527 (5), 650 (3), 808 (4), 1014 (2), (1053) (3), (1143) (2 b.), (1247) (2), 1366 (15), (1428) (4), 1555 (6), 3050 (3).

a-Bromnaphthalin (Tabelle 177). (Bezeichnung: Merck.)

Vorbehandlung: Viermalige Destillation unter vermindertem Druck. Aufnahmebedingungen: 16°, 0.07 mm Spalt, 7 Stunden Exposition im „mittleren“ Rohr bei Filteranordnung. Ohne Filter stellte sich Verfärbung der an sich schon schwach gelb gefärbten Substanz ein. Ergebnis: Auf schwachem Untergrund ein starkes Streuspektrum mit $n = 33$ (1). Wegen Fehlens des violetten Teiles kommen häufiger als sonst bestimmte Ramanfrequenzen nur einmal als verschobene Linie vor und sind dann als in der Zuordnung weniger gut gesichert in Klammern angeführt.

Methyljodid (Tabelle 178). (Bezeichnung: Kahlbaum für wissenschaftliche Zwecke.)

Die in unserer VII. Mitteilung in Tabelle 92 veröffentlichte Aufnahme war nur unter großen Schwierigkeiten (Braunfärbung der Substanz, zehnmalige Erneuerung der Füllung) gewonnen worden und zeigte, offenbar wegen Unterexposition, nur 7 verschobene Linien, die auf Ramanfrequenzen 522 und 2941 zurückgeführt wurden. Auf Grund der in letzter Zeit gewonnenen guten Erfahrungen mit der Exposition von lichtempfindlichen Substanzen in gefiltertem (von Blauviolett befreitem) Licht, wurde die Aufnahme unter diesen günstigeren Bedingungen wiederholt. Bei 4½ständiger Exposition (20°, 0.1 mm Spalt) blieb die Substanz in der Tat völlig unverändert und es ergab sich ein außerordentlich starkes Streuspektrum auf nur ganz schwachem Untergrund. Die Hauptlinie $\Delta\nu' = 522$ kommt darin trotz Fehlens des vio-

Tabelle 178.

Methyljodid CH_3 . J. Platte 335.

ν'_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν'_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν'_1	<i>I</i>	Zuordnung
23557	0	<i>g</i> +518	21757	2	<i>f</i> —1238	18824	4	<i>c</i> +516
23516	½	<i>f</i> +521	21700	7	<i>e</i> —1238	17845	3	<i>b</i> +517
23460	6	<i>e</i> +522	21522	½ s. b.	<i>e</i> —1416	17782	10	<i>c</i> —526
22515	3	<i>g</i> —524	20049	0	<i>e</i> —2889	16803	2	<i>b</i> —525
22471	5	<i>f</i> —524	19991	6	<i>e</i> —2947	16742	1	<i>a</i> —523
22417	10	<i>e</i> —521	19892	3 b.	Hg, <i>e</i> —3046			
21798	0	<i>g</i> —1241	19814	2	Hg, <i>d</i> —522			

ν' 522 (10), 1239 (7), (1416) (½ s. b.), (2889) (0), (2947) (6), (3046) (2).

letten Spektralteles nicht weniger als zwölfmal, darunter fünfmal blau verschoben vor. Die nur einmal verschoben auftretenden Linien sind, wie üblich, geklammert. Die Linien bei $\nu_1 = 19892$ und 19814 cm^{-1} halten wir für zu breit und zu stark, als daß sie nur durch Hg-Linien zu erklären wären.

Äthyljodid (Tabelle 179). (Bezeichnung: Merck.)

Dieselben Schwierigkeiten wie beim Methyljodid traten seinerzeit beim Äthyljodid ein; wegen rascher Verfärbung konnte nur insgesamt 65 Minuten exponiert werden und die der Tabelle 98 unserer VII. Mitteilung zugrunde liegende Platte war sicher unterbelichtet. Die Wiederholung mit gefiltertem Licht,

Tabelle 179.

Äthyljodid $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{J}$. Platte 336.

ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung
23486	0	<i>I</i> +491	21951	00	<i>f</i> —1044	19971	3	<i>e</i> —2967
23438	4	<i>e</i> +500	21887	2	<i>e</i> —1051	19926	0	<i>e</i> —3012
23197	4	<i>e</i> +259	21850	00	<i>g</i> —1189 [<i>k</i>]	18799	3	Hg, <i>c</i> +491
22734	1	<i>f</i> —261	21797	$\frac{1}{2}$	<i>f</i> —1198 [<i>k</i>]	18561	4	Hg, <i>c</i> +253
22677	8	<i>e</i> —261	21742	6	<i>e</i> —1196 [<i>k</i>]	18039	6	<i>c</i> —269
22541	2	<i>g</i> —498	21566	1	<i>f</i> —1429	17801	10	<i>c</i> —507
22495	4	<i>f</i> —500	21507	2 b.	<i>e</i> —1431	17756	2	<i>a</i> +491
22442	10	<i>e</i> —496	20080	1	<i>e</i> —2858	17588	1	<i>b</i> +260
21987	3	<i>e</i> —951	20022	3	<i>e</i> —2916	17522	1	<i>a</i> +257
ν	261 (8), 497 (10), (951) (3), 1047 (2), 1194 (6), 1430 (2 b.), 2858 (1), 2916 (3), 2967 (3), 3012 (0).							

wobei die Substanz ganz farblos blieb, ergab bei 0.07 mm Spalt, 20° und 4½ Stunden Exposition ein starkes Streuspektrum auf ganz schwachem Untergrund. Gegen früher 11 erhielten wir jetzt trotz Fehlens des violetten Spektralteles 27 Streulinien. Die Frequenz $\nu_1 = 21742$ kann wegen ihrer großen Intensität unmöglich durch *k*—2963 erklärt werden, obwohl die *k*-Erregung trotz Filterung mitspielen mag; mit der Zuordnung *e*—1196 ist aber dann auch die Zuordnung der beiden vorangehenden Linien entschieden. Die Intensitäten der hohen CH-Frequenzen sind, da sie

nur von e erregt vorkommen und dabei in die spektrale Empfindlichkeitslücke der photographischen Schicht zu liegen kommen, sicher unterbewertet. Aus der Aufnahme der Tabelle 98 konnten seinerzeit nur die vier stärksten Frequenzen: $\Delta\nu' = 259$ (2), 499 (5), 2907 (1), 2960 (3) abgeleitet werden.

n-Propyljodid (Tabelle 180). (Bezeichnung: Kahlbaum.)

Vorbehandlung: Einmalige Destillation und Schütteln mit Quecksilber. Versuchsbedingungen: „Kleinanordnung“; 20° , 0.09 mm Spalt, 8 Stunden Exposition; durch Chinosol gefiltertes Licht. Wegen Braunfärbung wurde die Füllung einmal erneuert. Ergebnis: Auf mittelstarkem Untergrund 30 verschobene Streulinien, die wegen der Filterung alle von Hg g , f , e , c erregt sein müssen.

Tabelle 180.

n-Propyljodid $\text{H}_3\text{C} \cdot (\text{CH}_2)_2 \cdot \text{J}$. Platte 350.

ν_1	I	Zuordnung	ν_1	I	Zuordnung	ν_1	I	Zuordnung
23526	0	$e+588$	22349	4	$e-589$	20003	$\frac{1}{4}$	$e-2935$
23439	1	$e+501$	22178	$\frac{1}{2}$	$e-760$	18111	$\frac{1}{4}$	$c-197$
23222	2	$e+284$	22121	$\frac{1}{2}$	$e-817$	18014	5	$c-294$
22740	2	$e-198$	22061	$\frac{1}{4}$	$e-877$	17918	3	$c-390$
22653	4	$e-285$	21921	2	$e-1017$	17798	6	$c-510$
22550	3	$e-388$	21754	4	$e-1184$	17712	3	$c-596$
22495	0	$f-500$	21666	0	$e-1272$			
22437	7 b.	$e-501$	21511	0 b.	$e-1427$			

ν' 198 (2), 285 (4), 389 (3), 503 (7 b.), 590 (4), (760) ($\frac{1}{2}$), (817) ($\frac{1}{2}$), (877) ($\frac{1}{4}$), (1017) (2), (1184) (4), (1272) (0), (1427) (0 b.), (2935) ($\frac{1}{4}$).

n-Butyljodid (Tabelle 181). (Bezeichnung: Kahlbaum.)

Vorbehandlung: Nach einmaliger Destillation Schütteln mit Quecksilber. Aufnahmebedingungen: „Kleinanordnung“ mit Filter; 20° , 0.09 mm Spalt, 8 Stunden Exposition. Ergebnis: Ein mittelstarkes Streuspektrum mit $n = 23$ auf mittlerem Untergrund.

Tabelle 181.

n-Butyljodid C₄H₉. J. Platte 351.

ν'	<i>I</i>	Zuordnung	ν'	<i>I</i>	Zuordnung	ν'	<i>I</i>	Zuordnung
23526	1/2	<i>e</i> +588	22211	1/2	<i>e</i> −727	19979	2 b.	<i>e</i> −2959
23442	1 b.	<i>e</i> +504	21890	1/2	<i>e</i> −1048	19928	0	<i>e</i> −3010
22727	2	<i>e</i> −211	21853	1/2	<i>e</i> −1085	18101	2	<i>c</i> −207
22687	2	<i>e</i> −251	21758	4 b.	<i>e</i> −1180	18058	2 b.	<i>c</i> −250
22543	1/2	<i>g</i> −496	21699	1	<i>e</i> −1239	17863	1	<i>c</i> −445
22491	3	<i>e</i> −447 [<i>f</i>]	21652	1	<i>e</i> −1286	17794	7	<i>c</i> −514
22433	7 b.	<i>e</i> −505	21502	2 s. b.	<i>e</i> −1436	17710	5	<i>c</i> −598
22347	5	<i>e</i> −591	20070	2 b.	Hg, <i>e</i> −2868			

ν' 209 (2), 250 (3), 446 (3), 505 (7 b.), 592 (5), (727) (1/2), (1048) (1/2), (1085) (1/2), (1180) (4 b.), (1239) (1), (1286) (1), (1436) (2 s. b.), (2868) (2 b.), (2959) (2 b.), (3010) (0).

J o d b e n z o l (Tabelle 182). (Bezeichnung: Kahlbaum.)

Vorbehandlung: Nach Schütteln mit Quecksilber einmalige Destillation. Aufnahmebedingungen: Bei 20°, 0.09 mm Spalt, 6 Stunden Exposition im gefilterten Licht. Die Aufnahme stellt eine Wiederholung der in Tabelle 19 unserer II. Mitteilung angeführten Messung dar; bei Belichten ohne Filter trat in kürzester Zeit Braunfärbung ein, und wir konnten damals nur eine unterexponierte Aufnahme erzielen trotz mehrmaligen Wechsels der Füllflüssigkeit. Mit Filterung jedoch kann man die Belichtungszeit so groß machen, daß ein durchexponiertes Spektrum, allerdings bei fehlendem violettem Spektralteil erzielbar ist. Gegenüber den früheren Ergebnissen — von den 23 Linien der Tabelle 19 waren 12 mit 00 bezeichnet, lagen also an der Grenze des Erkennbaren, und 6 Linien hatten die relative Intensität 0 bis 0.5 — zeigen sich merkliche Unterschiede.

Tabelle 19	$\Delta \nu' = 158 (2), 265 (3), 462 (00), 602 (00), 637 (1/2), 998 (3),$
Tabelle 182	$\Delta \nu' = 168 (4 b.), 267 (7), \quad \quad \quad 610 (3), 655 (4), 998 (7),$
Tabelle 19	$\Delta \nu' = \quad \quad \quad , \quad \quad \quad , 1168 (00), (1366) (00), 1568 (1/2),$
	3048 (2 b.)
Tabelle 182	$\Delta \nu' = 1012 (4), 1055 (2), 1158 (2), \quad \quad \quad 1568 (2),$
	3054 (?).

Tabelle 182.

Jodbenzol C_6H_5 . J. Platte 358.

ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung
23586	$\frac{1}{4}$	<i>e</i> +658	22283	4	<i>e</i> −655	21426	0	<i>f</i> −1569
23255	0	<i>f</i> +260	22037	0	<i>g</i> −1002	21370	5	<i>e</i> −1568
23200	5	<i>e</i> +262	21998	0	<i>f</i> −997	19884	6	Hg, <i>e</i> −3054
23104	3	<i>e</i> +166	21942	7	<i>e</i> −996	18139	5	<i>c</i> −169
22769	4 b.	<i>e</i> −169 [<i>g</i>]	21926	4	<i>e</i> −1012	18037	8	Hg, <i>c</i> −271
22719	2 b.	<i>f</i> −276	21883	2	<i>e</i> −1055	17698	$\frac{1}{2}$	<i>c</i> −610
22671	7	<i>e</i> −267	21838	$\frac{1}{4}$	<i>f</i> −1157	17657	1	<i>c</i> −651
22327	3	<i>e</i> −611	21780	2	<i>e</i> −1158	17538	0	?

ν' 168 (4 b.), 267 (7), 610 (3), 655 (4), 998 (7), 1012 (4), 1055 (2), 1158 (2), 1568 (5), 3054 (?).

Phosgen (Tabelle 183). (Bezeichnung: Kahlbaum.)

Die unter Druck verflüssigte Substanz wurde im Originalgefäß bei vertikaler Anordnung, 18° und 0.06 mm Spalt im ungefilterten Licht $5\frac{1}{2}$ Stunden exponiert. Es ergab sich auf schwachem Untergrund ein kräftiges Streuspektrum mit 21 verschobenen Linien; eine davon konnte nicht zugeordnet werden, die anderen führten zu 5 Ramanfrequenzen. Die Linie $\nu' = 23864$ ist so breit und diffus, daß sie erst nach vorheriger Markierung ihres ungefähren Maximums ausgemessen werden konnte.

Tabelle 183.

Phosgen $CO \cdot Cl_2$. Platte 366.

ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung
24405	3	<i>k</i> −300	23378	0	<i>e</i> +440	22371	10	<i>e</i> −567
24264	3	<i>k</i> −441	23239	3	<i>e</i> +301	22119	$\frac{1}{2}$ b.	<i>e</i> −828
24217	0	<i>i</i> −299	22690	0	<i>f</i> −305	21128	4	<i>e</i> −1810
24136	7	Hg, <i>k</i> −569	22637	5	<i>e</i> −301	18135	0	?
23948	3	<i>i</i> −568	22548	0	<i>f</i> −447	18007	4	<i>c</i> −301
23864	0 s. b.	<i>k</i> −841	22498	4	<i>e</i> −440	17859	3	<i>c</i> −449
23506	3	<i>e</i> +568	22425	2	<i>f</i> −570	17736	5	<i>c</i> −572

ν' 301 (5), 444 (4), 571 (10), 834 ($\frac{1}{2}$ b.), 1810 (4).

Über Phosgen wurde bereits von HENRI-HOWELL² berichtet, die aber nur die Linien $\Delta\nu' = 290, 444, 568 \text{ cm}^{-1}$ fanden. Die Frequenz $\Delta\nu' = 1810$ gehört zur C=O-Bindung und ist, wie immer bei benachbarten Halogenatomen (vgl. Mitteilung X), stark erhöht; in Formaldehyd³ z. B. beträgt der Wert nur $\Delta\nu' = 1768$.

Chlor.

Die Firma Kahlbaum bringt etwa ein Dutzend gasförmige Substanzen in Röhrchen von nur sehr geringer innerer Länge unter Druck verflüssigt in den Handel; die Kenntnis der Schwingungsspektren dieser meist relativ einfach gebauten Substanzen wäre von großem Interesse, und wir haben daher mit einem von der Firma freundlichst leihweise zur Verfügung gestellten Chlorrohr Versuche angestellt, um zu entscheiden, ob es trotz der ungünstigen Versuchsbedingungen (gelbe Farbe des verflüssigten Chlors, innere Länge des Rohres nur etwa 6 mm) möglich ist, ein Streuspektrum zu gewinnen. Mit der im folgenden beschriebenen Anordnung ist dies gelungen, und wir hoffen auch die anderen von Kahlbaum geführten und gleichartig adjustierten Substanzen nach dem gleichen Prinzip untersuchen zu können. Das etwa zu zwei Dritteln gefüllte Kapillarrohr wurde im oberen Teil geschwärzt (die Spitze bleibt zwecks Beleuchtung bei der Justierung frei) und sitzt mit Hilfe von oben und unten aufgeklebten Ringen aus schwarzem Papier in strenger Reibung in einem 11 mm weiten Glasrohr. Es ist also zunächst von einem dünnen „Luftmantel“ umgeben (über dessen Wirkung vgl. Mitteilung XI). Darauf folgen zwei weitere in der Figur als „Filtermantel“ bzw. „Wassermantel“ bezeichnete Räume, die durch zwei konzentrisch liegende 18 und 28 mm weite Glasrohre gebildet werden und durch gut passende Gummiringe gedichtet sind. Der Filtermantel ist oben offen, der Wassermantel trägt seitliche Ansatzrohre für den Zu- und Abfluß. Um die Linsenwirkung der unteren konvexen Fläche der Kapillare möglichst aufzuheben, sitzt diese in einem mit Wasser gefüllten und einem planen Glasfenster verschlossenen, gut passenden Hohlzylinder aus Gummi. Mit Hilfe eines total reflektierenden Prismas gelangt das von der senkrecht stehenden Hg-Lampe erregte Streulicht in den Spektro-

² V. HENRI, O. R. HOWELL, Proc. Roy. Soc. A. 128, 1930, S. 190.

³ N. N. PAL, P. N. SEN GUPTA, Ind. Journ. Phys. 5, 1930, S. 13.

graphen. Geeignete Blenden verhindern den Eintritt von unerwünschtem Nebenlicht in den Spalt.

In dieser Anordnung erhielten wir bei 20° , 0.06 mm Spalt nach 6 Stunden Exposition ein Streuspektrum, in welchem wegen der goldgelben Farbe von flüssigem Cl_2 nur der grüngelbe Teil ausgebildet war und die folgenden drei verschobenen Linien zeigte.

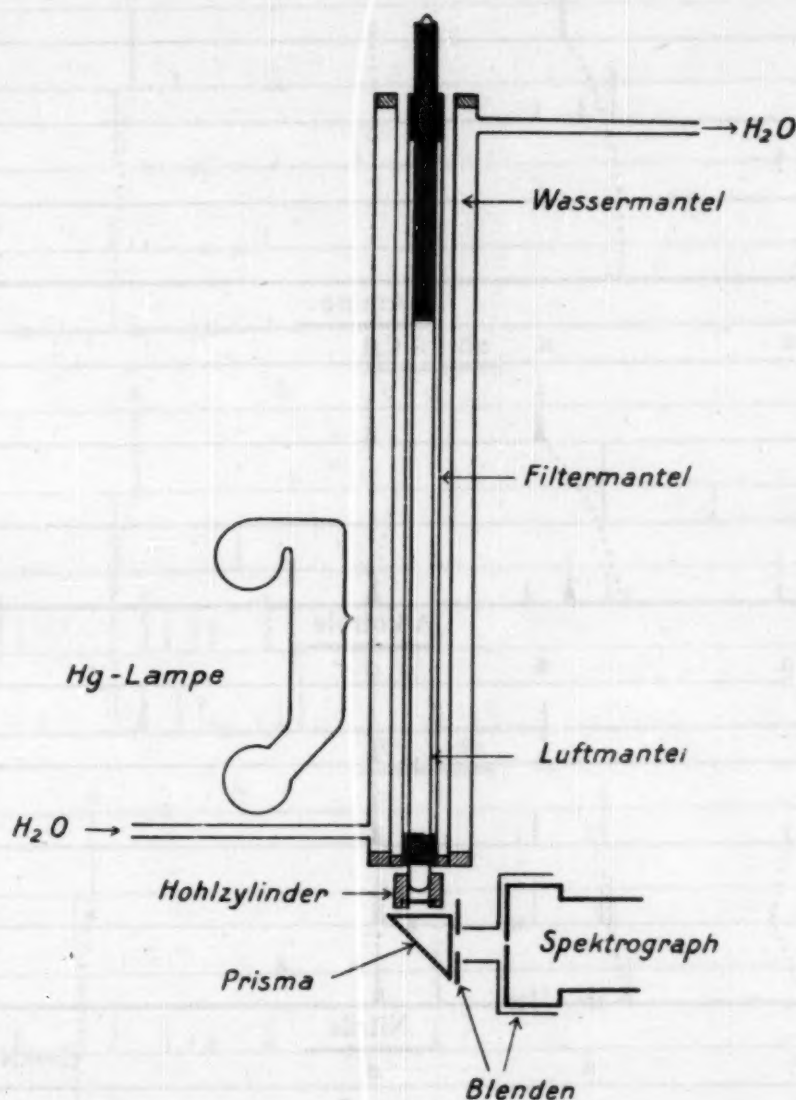


Fig. 1.

1. $\nu'_1 = 17758\ (2)$ 2. $\nu'_1 = 17684\ (1/2)$ 3. $\nu'_1 = 17018\ (1/2)$.

Die Linien Nr. 2 und 3 sind zwar schwach, aber fraglos vorhanden. Ihr Ursprung ist uns unerklärlich, während Linie Nr. 1 durch $\text{Hg } c-550$ zu erklären ist. BHAGAVANTAM⁴ hat ebenfalls an Chlor gemessen und mit einem lichtstarken HILGERSCHEN

⁴ S. BHAGAVANTAM, Ind. Journ. Phys. 5, 1930, S. 35.

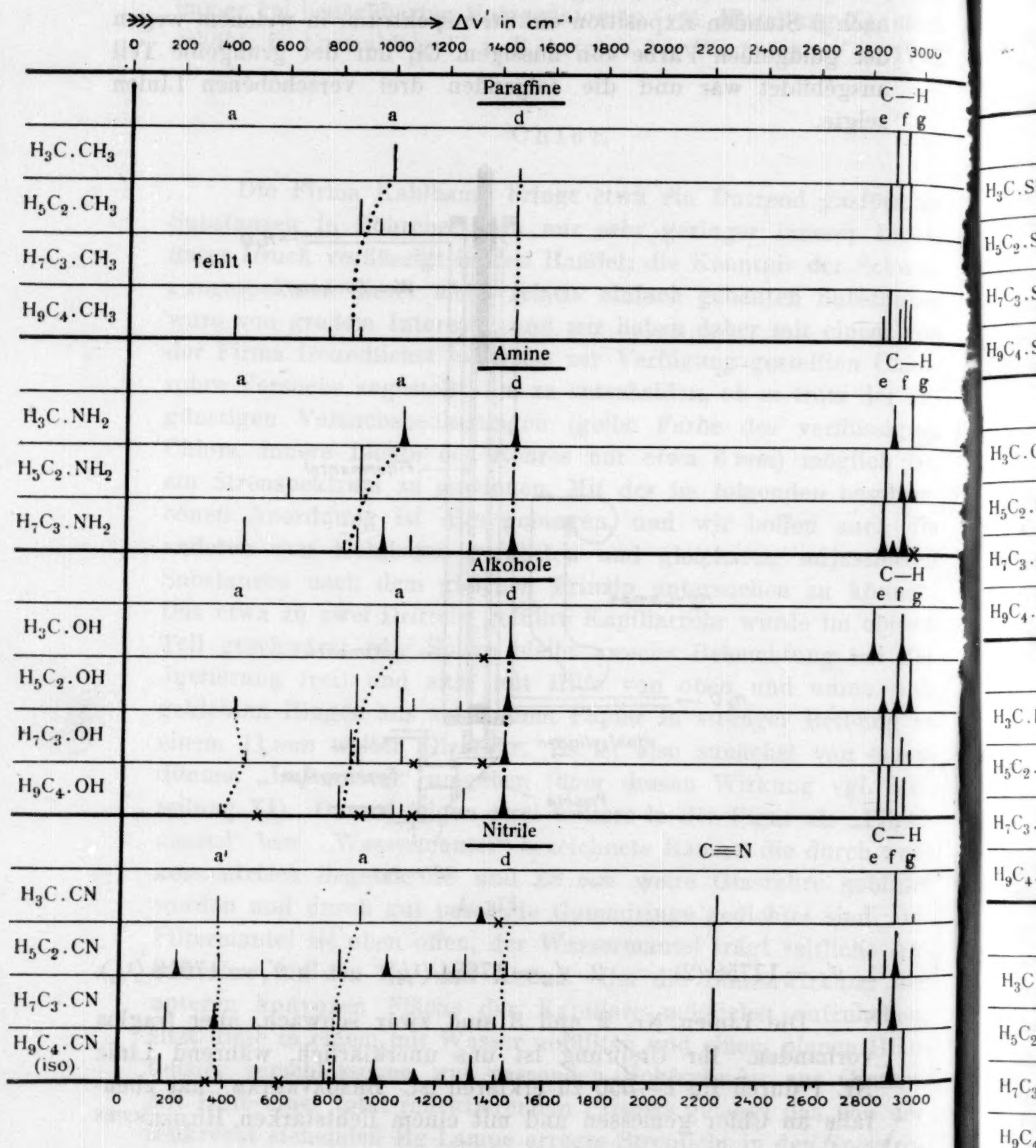


Fig. 2.

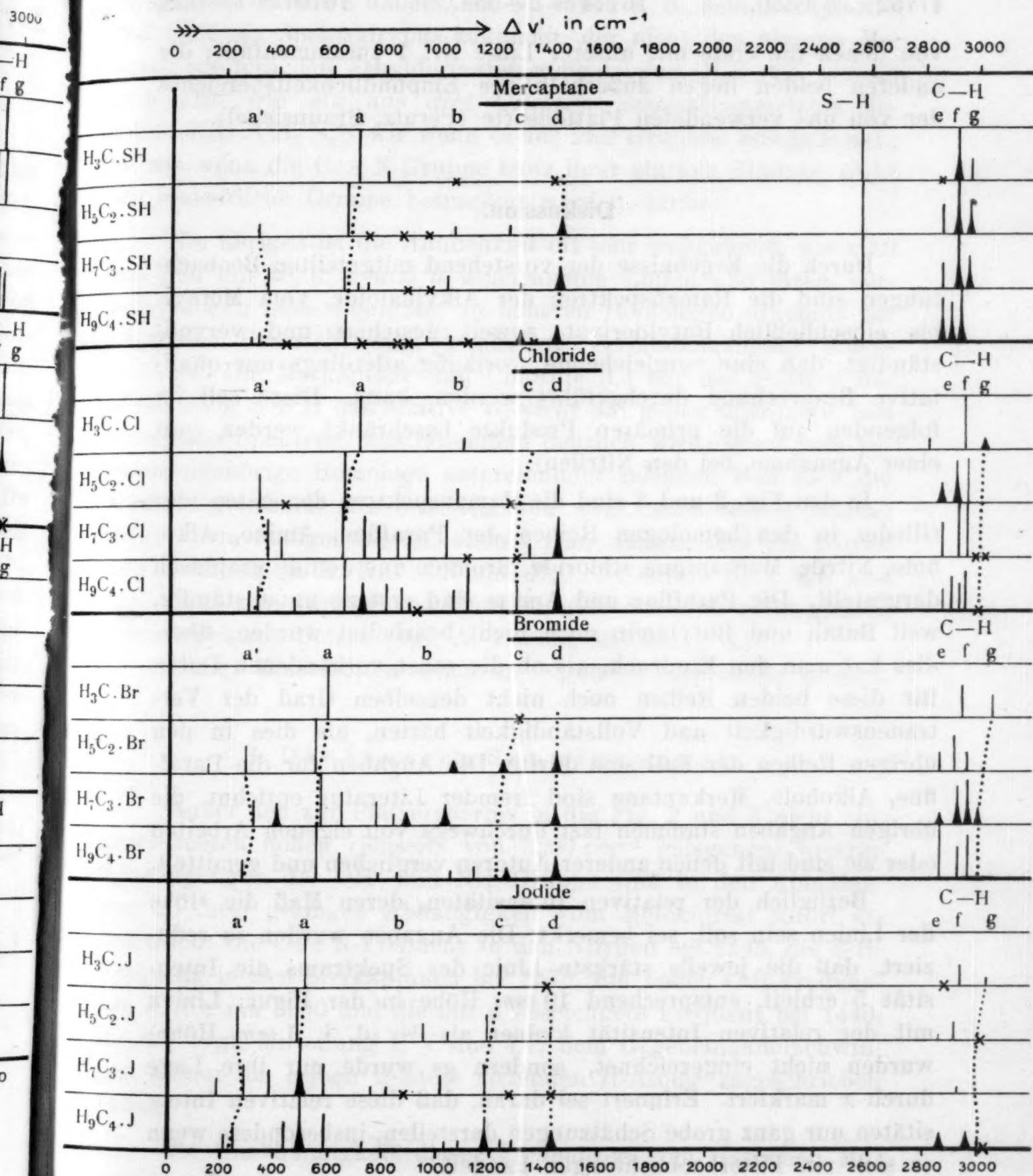


Fig. 3.

Zweiprismenapparat und panchromatischen Platten nach 13 Tagen (!) Exposition drei Streulinien erhalten:

$$47752 = c - 556, \quad 16774 = b - 554, \quad 16707 = a - 558,$$

von denen die erste mit unserer Linie Nr. 1 zusammenfällt; die anderen beiden liegen außerhalb des Empfindlichkeitsbereiches der von uns verwendeten Plattensorte (Perutz, Braunsiegel).

Diskussion.

Durch die Ergebnisse der vorstehend mitgeteilten Beobachtungen sind die Ramanspektren der Alkylhaloide, vom Methyl- bis einschließlich Butylderivat, soweit gesichert und vervollständigt, daß eine vergleichende, vorläufig allerdings nur qualitative Besprechung durchgeführt werden kann. Diese soll im folgenden auf die primären Produkte beschränkt werden (mit einer Ausnahme, bei den Nitrilen).

In den Fig. 2 und 3 sind die Ramanspektren der ersten vier Glieder in den homologen Reihen der Paraffine, Amine, Alkohole, Nitrile, Merkaptane, Chloride, Bromide und Jodide graphisch dargestellt. Die Paraffine und Amine sind erstens unvollständig, weil Butan und Butylamin noch nicht bearbeitet wurden; überdies hat man den Eindruck, als ob die sonst vorhandenen Daten für diese beiden Reihen noch nicht denselben Grad der Vertrauenswürdigkeit und Vollständigkeit hätten, als dies in den übrigen Reihen der Fall sein dürfte. Die Angaben für die Paraffine, Alkohole, Merkaptane sind fremder Literatur entlehnt, die übrigen Angaben stammen fast durchwegs von eigenen Arbeiten oder sie sind mit denen anderer Autoren verglichen und gemittelt.

Bezüglich der relativen Intensitäten, deren Maß die Höhe der Linien sein soll, sei bemerkt: Die Angaben wurden so reduziert, daß die jeweils stärkste Linie des Spektrums die Intensität 5 erhielt, entsprechend 10 mm Höhe in der Figur; Linien mit der relativen Intensität kleiner als $\frac{1}{2}$ (d. i. 1 mm Höhe) wurden nicht eingezeichnet, sondern es wurde nur ihre Lage durch x markiert. Erinnerung sei daran, daß diese relativen Intensitäten nur ganz grobe Schätzungen darstellen, insbesondere wenn es sich um Filterbeobachtungen handelt.

Der durch die graphische Darstellung ermöglichte Überblick zeigt wieder die große Ähnlichkeit der Spektren von Mole-

külen mit ähnlichem Bau; wenn man die Nitrile zunächst ausschließt, haben die Methylderivate untereinander, die Äthylderivate untereinander usf. den gleichen Spektraltypus. Die Nitrile verhalten sich insofern anders, als bei ihnen z. B. dem Methylnitril $\text{H}_3\text{C} \cdot \text{CN}$ ein Spektraltypus zukommt, der nicht den übrigen Methyl-, sondern den Äthylderivaten gleichkommt. $\text{H}_3\text{C} \cdot \text{CN}$ verhält sich also wie ein aus *drei Gruppen* zusammengesetztes Molekül; $\text{H}_3\text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CN}$ wie wenn es aus vier Gruppen bestünde usf.; so wie wenn die $\text{C} \equiv \text{N}$ -Gruppe trotz ihrer starken Bindung nicht als einheitliche Gruppe betrachtet werden dürfte.

Im übrigen ist die Ähnlichkeit oft sehr weitgehend, wie man aus den mit a' , a , c und d bezeichneten Linien und ihren Verschiebungen beim Übergang zu höheren Homologen erkennt; zur leichteren Übersicht sind punktierte Verbindungslinien eingezeichnet. Die Merkaptane und Chloride (Cl hat das relative Gewicht 35.5, S + H das relative Gewicht 33) geben überhaupt fast identische Spektren, was besonders deutlich wird, wenn man zusammengehörige Homologe untereinander zeichnet. Daß aber die Gewichtsgleichheit des Substituenten (vgl. auch weiter unten) nicht allein maßgebend ist, ersieht man daraus, daß die Nitrile und Isonitrile (z. B. $\text{H}_3\text{C} \cdot \text{CN}$ und $\text{H}_3\text{C} \cdot \text{NC}$ sowie $\text{H}_5\text{C}_2 \cdot \text{CN}$ und $\text{H}_5\text{C}_2 \cdot \text{NC}$) zwar weitgehend ähnliche, aber durchaus nicht gleiche Ramanspektren liefern (vgl. A. DADIEU, Mitteilung XI).

Einige Einzelheiten sollen im folgenden besprochen werden.

I. Die inneren Schwingungen.

Außer den zur Platzersparnis in die Fig. 2 und 3 nicht eingezeichneten hohen (jenseits von 3200 cm^{-1} gelegenen) inneren Schwingungen der OH- und NH_2 -Gruppe sind in den Abbildungen an ihrer geringen Abhängigkeit vom Molekülrest sofort erkenntlich: Die $\text{C} \equiv \text{N}$ -Frequenz in den Nitrilen bei 2245, die S-H-Frequenz in den Merkaptanen bei 2575, die hohen C-H-Frequenzen e , f , g um 2900 und die mit d bezeichnete Frequenz bei 1440, die wir (vgl. Mitteilung I, V und IX) dem Gegeneinanderschwingen zweier am selben C-Atom sitzenden H-Atome zugeschrieben haben.

Die Unabhängigkeit dieser Frequenzen vom restlichen Molekülbau ist aber von verschiedenem Grad; merklich am wenigsten konstant sind die Frequenzen f und g , wie der Vergleich

der Methyl-derivate untereinander ergibt. Erst in den Äthyl- oder höheren Derivaten tritt eine gewisse Beruhigung in den offenbar vom Substituenten abhängigen Schwankungen der Frequenzwerte auf. Die Sache verhält sich also so, wie wenn die Methylgruppe empfindlich wäre gegen den Einfluß des anhängenden Substituenten X und wie wenn diese Empfindlichkeit verringert würde durch Einschieben einer Methylengruppe zwischen Methyl und X ($H_3C \cdot CH_2X$), ohne daß diese letztere selbst auf X merklich reagiert und ihrerseits zu Exzessen in den C-H-Frequenzen Veranlassung gibt. Die Störungsfähigkeit des Substituenten X scheint dabei verschieden zu sein; sie ist groß für $X = J, Br, Cl$ und OH und wird für $X = C$ und N klein, denn hier unterscheiden sich die Methyl-derivate (bezüglich e, f, g) wesentlich weniger von den höheren Derivaten.

2. Die äußeren Schwingungen.

Von den nach Abzug der deutungsfähigen inneren Schwingungen überbleibenden Frequenzen ist (vgl. Mitteilung V und IX) die mit a bezeichnete starke, in allen Methyl-derivaten gegenüber dem Methan neu auftretende Linie wohl zweifellos jener Schwingung zuzuschreiben, die näherungsweise als Bewegung des Substituenten X gegen den Methylrest aufgefaßt werden kann.

D. H. ANDREWS⁵ macht zur Beschreibung der Ramanspektren die Annahme, daß die rücktreibenden Kräfte für die einfache Bindung in allen Fällen als in erster Annäherung gleich groß angesehen werden können. Mit dieser Annahme kommt man auch in erster Näherung nicht aus, nicht einmal, wenn nur die

Substanz	$\frac{1}{\mu}$	Berechnet	Beobachtet
H_3C-CH_3	0.1354	[990]	990
H_3C-NH_2	0.1302	968	1038
H_3C-OH	0.1265	955	1034
H_3C-CN	} 0.1062	} 874	917
H_3C-NC			928
H_3C-SH	0.0980	852	704
H_3C-Cl	0.0955	829	712
H_3C-Br	0.0802	760	594
H_3C-J	0.0756	738	522

⁵ D. H. ANDREWS, Physical. Rev. 36, 1930, S. 544.

Kräfte zwischen C, N, O, H in Frage kommen, geschweige denn bei den Halogenen. Wäre die Annahme entsprechend, dann würden die Frequenzen α nur von den Wurzeln aus den reduzierten Massen μ abhängen. Man müßte dann, z. B. von der Frequenz $\alpha = 990$ bei Äthan ausgehend, die in der folgenden Tabelle in der Rubrik „Berechnet“ eingetragenen Frequenzwerte für die anderen Fälle erwarten, die sich aber von den beobachteten Werte merklich unterscheiden (vgl. die voranstehende Tabelle).

Die Frequenz α erleidet beim Übergang zu höheren Homologen eine Erniedrigung; wir selbst (Mitteilung III) und später TRUMPY⁶ waren der Meinung, daß sich diese Verschiebung dadurch quantitativ erklären lasse, daß der Substituent X erst gegen CH_3 , dann gegen die größeren Massen von C_2H_5 , C_3H_7 usw. schwinde. Diese Erklärung reicht wohl für $X = \text{CH}_3$ und OH hin, nicht aber, wie M. PESTEMER (Mitteilung XII) gezeigt hat, für $X = \text{Cl}$ oder wie man hier leicht zeigen könnte, für $X = \text{Br}$, J usw. Die Verschiebung erfolgt *immer* zu kleineren Frequenzwerten, so daß die Massenänderung wohl mitspielen mag; sie allein würde aber viel größere Verschiebungen erfordern, als wirklich eintreten. Die Abweichungen vom experimentellen Ergebnis sind desto größer, je geringer die Bindekraft C—X ist, je besser also die für den obigen Erklärungsversuch nötigen Voraussetzungen (relativ starke Bindung innerhalb des Alkylrestes gegenüber der C—X-Bindung) erfüllt sind. Man wird also nach einer anderen Erklärung der Frequenzerniedrigung suchen müssen.

Um zu einer quantitativen Interpretation der Linien mindestens der Methylderivate zu gelangen, hätte man von der Theorie eines Fünfpunktsystems auszugehen, bei welchem vier Massen, davon drei untereinander gleich, an die zentrale fünfte Masse (C) gebunden sind. Die Theorie des allgemeinen Falles existiert nicht und würde auch kaum von Nutzen sein, da sie mehr unbekannte Materialkonstante (Federkräfte und räumliche Winkel) enthielte, als Schwingungsgleichungen bzw. Eigenfrequenzen vorhanden wären. Man wird also versuchen müssen, die Allgemeinheit der Aufgabe durch probeweise Einführung von Symmetrieeigenschaften des schwingenden Modells zu reduzieren. Jedoch müßten auch in diesen Fällen die Theorien erst geschaffen werden, da unseres Wissens von Fünfpunktsystemen nur der

⁶ B. TRUMPY, Ztschr. Physik 62, 1930, S. 806.

Fall höchster Symmetrie, das schwerpunktbesetzte reguläre Tetraeder und die reguläre Pyramide durchgerechnet wurden.

Mit behelfsweisen einstweiligen Näherungen kommt man nicht zum Ziel; es ist z. B. sehr naheliegend, etwa bei den Methylhaloiden — der einfachste Fall unter den Methylderivaten — so vorzugehen, daß man (vgl. Mitteilung IX) sie zunächst als ein Zweipunktsystem $X-(CH_3)$ auffaßt mit nur einem Freiheitsgrad und über sein aus nur einer Linie (a) bestehendes Spektrum die zu den inneren Schwingungen der CH_3 -Gruppe gehörigen Frequenzen ungestört superponiert. Damit könnte man rechnen, denn die Theorie der pyramidenförmigen, regelmäßigen CH_3 -Gruppe ist bekannt. Eine solche reguläre CH_3 -Gruppe hätte aber nur vier Frequenzen, zwei hohe und zwei tiefe; mit der Linie a zusammen wären fünf Linien erklärbar. Nach den Aussagen des Ramanspektrums hat CH_3Cl in der Tat nur fünf Linien, im Spektrum aber drei hohe, statt nur zwei; CH_3Br zeigt nur vier Linien, CH_3J jedoch ihrer sechs, worunter wieder drei hohe. Noch schlechter liegt es, wenn die Aussagen der Ultrarotforschung (vgl. weiter unten) mit herangezogen werden, derzufolge noch mehr Frequenzen vorhanden sind.

3. Vergleich mit den Ergebnissen der Ultrarotforschung.

Für die Methylhaloide, auf die sich wegen ihrer Einfachheit zunächst das Interesse konzentriert, wurden (im gasförmigen Zustand) Absorptionsmessungen im Ultrarot neuerdings von BENNETT-MEYER⁷ mitgeteilt. In der folgenden Vergleichstabelle sind die von ihnen gefundenen Absorptionsstellen den Frequenzen des Ramanspektrums gegenübergestellt, wobei der Vollständigkeit halber auch Methylfluorid einbezogen wurde. Beim Vergleich der Zahlen ist zu beachten, daß die Eigenfrequenzen im Gaszustand (Ultrarotmessung) erfahrungsgemäß etwas höher liegen als im kondensierten Zustand (Ramanbefund).

Die ungefähre Lage der von den amerikanischen Autoren mit a bis g bezeichneten Absorptionsstellen wurde auch in den Fig. 2 und 3 durch Anschreiben der Buchstaben eingetragen. Die zu a , c , e , f gehörigen Absorptionsbänder zeigen alle, mehr

⁷ W. H. BENNETT, C. F. MEYER, Physical. Rev. 32, 1928, S. 888.

oder weniger gut ausgeprägt, positiven, negativen und Nullzweig, wie es zu erwarten ist, wenn in einem symmetrischen Kreiseltypus das elektrische Moment parallel zur Hauptträgheitsachse schwingt und als Rotationsfrequenzen sich die Rotationen um die zur Hauptträgheitsachse senkrechten Achsen überlagern. Die zu *b*, *d*, *g* gehörigen Absorptionsstellen haben eine andere Feinstruktur, die man erklären kann, wenn man sie als zu einer zur Hauptachse senkrechten Schwingung gehörig annimmt, die überlagert ist von den dabei möglichen Rotationsfrequenzen. Aus der Feinstruktur läßt sich demnach erkennen, ob es sich um Schwingungen entlang der Symmetrieachse handelt oder um

Ultrarote Absorptionsfrequenzen und Ramanfrequenzen bei Methylhaloiden.

Substanz		<i>a</i>	<i>b</i> ⊥	<i>c</i>	<i>d</i> ⊥	<i>e</i>	<i>f</i>	<i>g</i> ⊥
H ₃ C.F	Ultrarot	1049	1200	1476	1476	2862	2965	2987
	Raman	—	—	—	—	—	—	—
H ₃ C.Cl	Ultrarot	732	1020	1355	1460	2880	2967	3047
	Raman	712	1098		2815		2955	3024
H ₃ C.Br	Ultrarot	—	957	1306	1451	2862	2973	3062
	Raman	594	—	1296	—	—	2956	3050
H ₃ C.J	Ultrarot	—	885	1252	1446	2861	2971	3074
	Raman	522	—	1239	1416	2889	2947	3046

solche senkrecht zu ihr; in der Vergleichstabelle ist dies durch die Zeichen || und ⊥ angedeutet. Wir vergleichen der Reihe nach:

Linie *a*. Im U. R. nur beim Fluorid und Chlorid beobachtet, da kleinere Frequenzen bereits außerhalb der Beobachtungsmöglichkeiten lagen. Es muß sich um eine sehr unsymmetrische Schwingung handeln, da sie auch im Ramaneffekt kräftig vertreten ist. Dies sowie der Umstand, daß es sich um eine || Schwingung handelt, stützt unsere Deutung: Schwingung von X gegen CH₃.

Linie *b*. Die Intensität nimmt im U. R. von Fluor nach Jod zu; im Ramanspektrum nicht vorhanden. Demnach eine

⊥ Schwingung, bei der die Entfernungen der Atome voneinander nicht stark verändert werden, so daß die für kräftiges Auftreten im Streuspektrum nötige⁸ Asymmetrie gering ist.

Linie c. Die Intensität nimmt im U. R. ebenfalls gegen das Jodid hin zu. Das gleiche erkennt man in Fig. 3; c fehlt im Chlorid, ist schwach im Bromid, merklich im Jodid.

Linie d. Wieder nimmt die Intensität im U. R. gegen das Jodid hin zu, was auch im Ramaneffekt der Fall zu sein scheint, wo die Linie überhaupt erst in CH_3J beobachtet wurde; daß es sich nach dem U.-R.-Befund um eine ⊥ Schwingung handelt, stützt unsere Ansicht über die Zuordnung der Ramanlinien bei 1440 zu einer transversalen H-Schwingung. Das Parallelgehen der Intensitäten im Raman- und Ultrarotspektrum würde heißen, daß die Schwingung zugleich optisch stärker aktiv und asymmetrischer wird.

Linie e. Offenbar eine optisch aktive aber symmetrische || Schwingung, denn sie fehlt im Ramanspektrum der Methylhaloide.

Linie f. Intensität im U. R. nahe konstant, beim Ramaneffekt anscheinend gegen Jod hin abnehmend (jedoch sind die Intensitätsangaben hier und bei der folgenden Linie nicht sehr verlässlich). Es dürfte sich um die eine der beiden hohen Schwingungen der CH_3 -Gruppe, und zwar um die achsenparallele, handeln.

Linie g. Die Intensität nimmt im U. R. gegen das Jodid hin ab; im Ramanspektrum sind die Verhältnisse unklar; es dürfte sich um die zweite hohe Schwingung der CH_3 -Gruppe handeln, deren Moment senkrecht zur Hauptachse schwingt.

Nach dem Befund der Ultrarotmessung sind also sieben verschiedene Eigenfrequenzen da, nur um zwei weniger als nach der Zahl der „inneren Freiheitsgrade“ bei einem Fünfpunktsystem maximal möglich sind. Wenn man also nicht eine oder die andere dieser Frequenzen als Ober- oder Kombinationstöne erklären kann — und es hat nicht den Anschein, als ob dies möglich wäre —, läßt sich das Problem der $\text{X}-\text{CH}_3$ -Eigenschwingungen nicht auf das der CH_3 -Gruppe zurückführen.

⁸ CL. SCHAEFER, Ztschr. Physik 54, 1929, S. 152.

Die vorliegende Arbeit war bereits abgeschlossen, als uns das Heft vom 27. November der „Zeitschrift für Physik“ 66, 1930, zu Gesicht kam; es enthält auf S. 257 eine Arbeit von G. N. BALL über die Ramanspektren der Methylhaloide. Er findet: in $\text{CH}_3 \cdot \text{Cl}$ $\Delta\nu' = 722, 1357, 2963$; in $\text{CH}_3 \text{Br}$ $\Delta\nu' = 595, 2956$; in $\text{CH}_3 \text{J}$ $\Delta\nu' = 509, 1248, 2953$. Nach den von uns gemachten Erfahrungen dürften diese Angaben unvollständig sein.

Monatshefte für Chemie

Verwandte Teile anderer Wissenschaften

58. Band



Leipzig 1931

Verlagsgesellschaft mbH